Substituenteneffekte von Difluorcyclopropanen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Wilfried Hoffmann
aus Essen

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549226_0008

Substituenteneffekte von Difluorcyclopropanen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Wilfried Hoffmann
aus Essen

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof.Dr. W.R. Roth
Korreferent: Prof.Dr. W. Kirmse
Tag der mündlichen Prüfung: 8. Juli 1982

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1977 bis Dezember 1981 im Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Professor Dr. W.R. Roth danke ich für das Thema dieser Arbeit und die Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Diazetine	7
3. Synthese von 2,3-Diazabicyclo[2.2.o]-hex-2-en	11
4. Photolyse von 2,3-Diazabicyclo[2.2.o]-hex-2-en	15
5. Asymmetrische Diazetine	18
6. Darstellung von 2,2-Dimethyl-difluor-methylencyclopropan	2o
7. 1,1-Difluorcyclopropane	25
8. Synthese von cis-2,2-Difluor-3-ethyl-vinylcyclopropan	36
9. Kinetik der Umlagerung von cis-2,2-Difluor-3-ethyl-vinylcyclopropan	38
1o. Substituenteneffekte	41
11. Synthese und thermische Umlagerung von 2,2-Difluor-vinylcyclopropan	46
12. Kinetik der thermischen Umlagerung von 2,2-Difluor-vinylcyclopropan	49
13. Kinetik der thermischen Umlagerung von cis-2,2-Difluor-3-methyl-vinylcyclopropan	55
14. Hydrierwärmen von Vinylcyclopropanen	58
15. Der Substituenteneffekt bei Difluor-vinylcyclopropanen	61

16. Kinetik der thermischen Umlagerung von cis-Propenyl-2,2-difluorcyclopropan 66

17. Kinetik der thermischen Umlagerung von 6,6-Difluorbicyclo[3.1.o]hex-2-en 73

18. Der Einfluß von Fluor auf olefinische Doppelbindungen 81

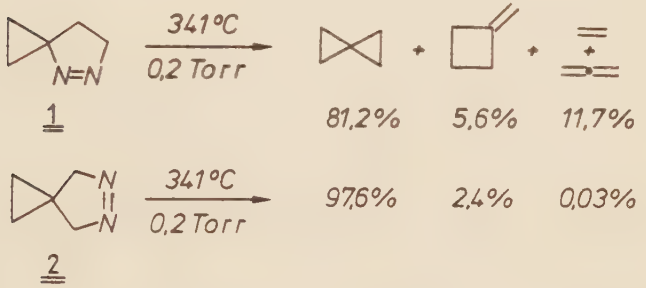
19. Zusammenfassung 92

2o. Beschreibung der Versuche 96

21. Literaturverzeichnis 199

1. Einleitung

Bei der Thermolyse der Azoverbindungen 1 und 2 beobachtete Bergman[1], daß bei niedrigen Drücken nur das aus 1 generierte Spiropentan in Folgereaktionen Ethylen und Allen bildet, während bei 2 die Reaktion nahezu quantitativ auf der Stufe des Spiropentans stehenbleibt.



1

2

Die Grundlage für eine mögliche Erklärung lieferte Bauer[2], der aus schwingungsspektroskopischen Überlegungen postulierte, daß bei der konzertierten Eliminierung kleiner Moleküle (N_2, CO, CO_2 usw.) diese schwingungsmäßig angeregt sind.

Dabei geht er davon aus, daß mit der Eliminierung dieser kleinen Moleküle drastische Bindungslängenänderungen verbunden sind, wie folgende Übersicht zeigt.[3]

-N=N-	→	N≡N	>C=O	→	C≡O	-C(=O)-O-	→	O=C=O
1,25 Å		1,09 Å	1,22 Å		1,13 Å	1,36 Å		1,16 Å

3

Betrachtet man als Beispiel die Stickstoffeliminierung aus einem Pyrazolin (3), so müssen bei einer konzertierten Reaktion gleichzeitig beide C-N Bindungen gebrochen werden.
Die konzertierte Stickstoffeliminierung ist damit eng verknüpft mit der Wahrscheinlichkeit, daß in beiden C-N Schwingungen gleichzeitig ein zum Bruch der C-N Bindungen ausreichender Energiebetrag fixiert ist und daß darüber hinaus beide C-N Schwingungen so gekoppelt sein müssen, daß sie in gleicher Phase schwingen.

Diese für eine konzertierte Reaktion notwendigen Voraussetzungen sind entropisch ungünstig. Dies spiegelt sich in den im Vergleich zu Zweistufenprozessen, bei denen nur eine Schwingung die notwendige Energie besitzen muß, kleinen A-Faktoren wider.
Wenn aber die Grundvoraussetzungen für eine konzertierte Reaktion wenig wahrscheinlich sind, so sollte das gleichzeitige Eintreffen mit Prozessen, die für sich allein bereits eine geringe Wahrscheinlichkeit haben, noch unwahrscheinlicher werden.
Ein solcher Prozeß wäre die zusätzliche Kopplung mit der nahezu senkrecht zu den C-N Schwingungen verlaufenden N-N Schwingung. Eine gleichzeitige hohe Anregung der N-N Schwingung sollte daher nicht zu erwarten sein.

Für die Geometrie des reagierenden Moleküls sollte dies bedeuten, daß die Länge der N-N Bindung im Moment des Bindungsbruches dem N-N Abstand des Schwingungsgrundzustandes ähnlich sein sollte.

Damit würde aber ein Stickstoffmolekül mit einer langen N-N Dreifachbindung generiert, also ein schwingungsangeregter Stickstoff. Dieser Stickstoff würde einen größeren Teil an Schwingungsenergie abführen, als er nach einem einfachen statistischen Modell von Schlag[4] aufweisen sollte.
Das zurückbleibende Fragment hätte damit nach Bauer weniger Schwingungsenergie, so daß Folgereaktionen unterbleiben bzw. erschwert werden sollten.

Verläuft die Abspaltung nicht konzertiert, so sollte das intermediär durchlaufene Zwischenprodukt eine hinreichend lange Lebensdauer besitzen, um seine Schwingungsenergie statistisch entsprechend seiner Schwingungsfreiheitsgrade zu verteilen, d.h. die Geometrie des Intermediärproduktes sollte der Geometrie des Diazenyl-Radikals 4 in seinem Schwingungsgrundzustand entsprechen.

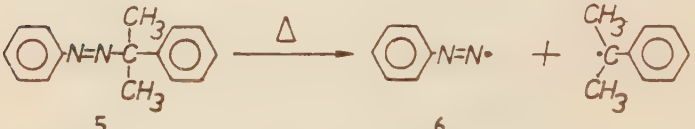
4

Insbesondere könnte sich die lange N-N Bindung auf die kürzere, dem N_2-Molekül ähnliche Bindung kontrahieren.
Bei dem nur noch wenig Energie erfordernden zweiten Bindungsbruch würde dann ein Stickstoff-Molekül mit einer Bindungslänge generiert, die der eines Stick-

stoffs in seinem Schwingungsgrundzustand weitaus ähnlicher sein sollte als die 1,25 Å lange N-N Bindung im Pyrazolin (3).

Die aufgrund der Exothermizität dieser Reaktion anfallende Überschußenergie bleibt damit zum größten Teil auf dem Restmolekül zurück und kann bei genügend langer Lebensdauer (niedriger Druck) für Folgereaktionen genutzt werden.

Das vorliegende experimentelle Material über den Mechanismus der N_2-Abspaltung[5] aus Azoverbindungen zeigt, daß symmetrische Azoverbindungen konzertiert zerfallen, während asymmetrische Azoverbindungen mehr oder weniger deutlich stufenweise Stickstoff abzuspalten scheinen.
So konnten Closs und Porter[6] bei der Thermolyse der asymmetrischen Azoverbindung 5 die Diazenyl-Radikal-Zwischenstufe 6 durch CIDNP Signale nachweisen, während die symmetrische Azoverbindung 7 keine entsprechenden Effekte zeigte.



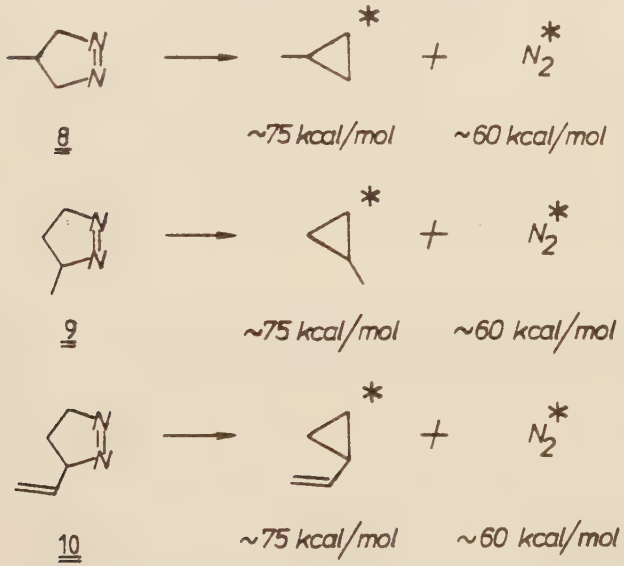
5 6

7

Das zu Beginn vorgestellte Experiment von Bergman läßt sich damit wie folgt erklären.

Das Pyrazolin 1 sollte als asymmetrische Verbindung nichtkonzertiert zerfallen und nach Bauer chemisch aktiviertes Produkt bilden, während 2 in einer konzertierten Reaktion chemisch nichtaktiviertes Spiropentan bilden sollte.
Genau das hat Bergman beobachtet.

Daß sich die von Bauer postulierten reaktionsdynamischen Konsequenzen auch auf photochemische Prozesse anwenden lassen, zeigen Arbeiten von Dorer.[7)] Bei der Photolyse der verschieden substituierten Pyrazoline 8, 9 und 10 fand er aus der beobachteten Druckabhängigkeit der Produkte stets eine identische Energieverteilung.



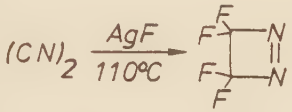
8 9 10

Dorer erklärte die Reaktionen aus einem schwingungsmäßig relaxierten, elektronisch angeregten S_1-Zustand, dessen Geometrie eine lange N-N Bindung aufweisen sollte. Diese Bindung bleibt während der Bindungsbrüche lang, so daß ein Stickstoffmolekül mit hoher Schwingungsenergie generiert werden sollte. Für diese Schwingungsenergie schätzte er ca. 57 kcal/mol ab, was sehr gut mit dem beobachteten Wert übereinstimmt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Suche nach weiteren Beispielen zum Bauer-Postulat.
Als Substrate sollten dafür symmetrisch bzw. asymmetrisch substituierte Diazetine sowie 1,1-Difluorcyclopropane herangezogen werden.

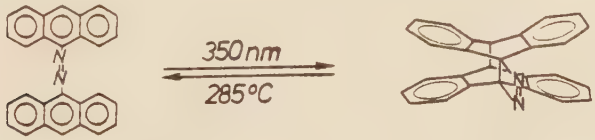
2. Diazetine

1962 erhielten Emeleus und Hurst[8] beim Überleiten von Dicyan über Silberfluorid eine Verbindung, der sie aufgrund ihrer spektroskopischen und chemischen Eigenschaften die Struktur 11 zuordneten.



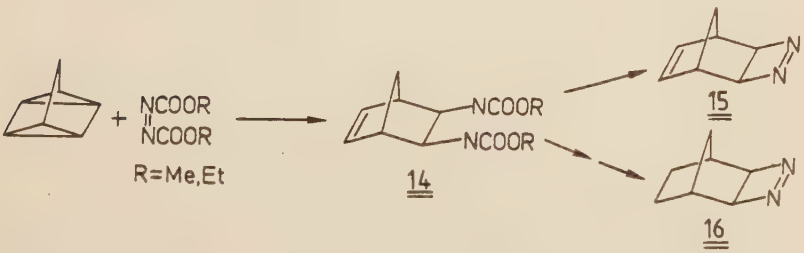
11

Es dauerte 6 Jahre, bis über ein weiteres Diazetin berichtet wurde. Applequist[9] beobachtete 1968 beim Bestrahlen von 9,9'-Azoanthracen (12) die Bildung einer isomeren Verbindung 13, die bei ihrer Schmelztemperatur die Ausgangsverbindung zurückbildet.



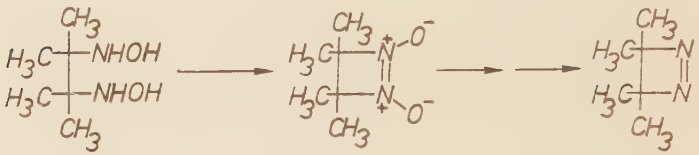
12 13

Durch Addition von Azodicarbonsäureestern an Quadricyclan erhielt Lemal[10] den Tricyclus 14, der durch Verseifung und Oxidation bzw. vorherige Hydrierung in die Diazetine 15 und 16 überführt werden konnte.



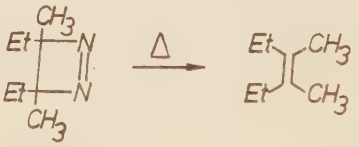
14 15 16

Einen anderen Weg beschritt Greene[11] bei der Synthese des Diazetins 17.



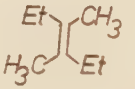
17

Derselbe Autor konnte 1978 anhand der nach dem gleichen Weg erhaltenen Diazetine 18 und 19 zeigen, daß die Stickstoffabspaltung stereospezifisch cis erfolgt.[12]

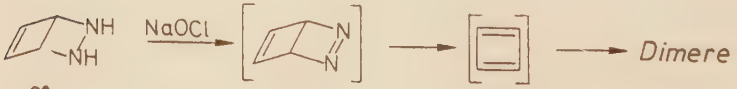


18 meso

19 d,l



1975 beobachtete Masamune[13] bei der Oxidation des bicyclischen Diazetidins 20 selbst bei -78°C die Bildung von Cyclobutadien-Dimeren. Diese Produkte erklärte er durch das intermediäre Auftreten von 21.



20 21

Alle diese Diazetine (mit Ausnahme von 13) spalten thermisch Stickstoff ab unter Bildung der entsprechenden Olefine.

Aus der von Rossini[14] bestimmten Bildungsenthalpie des Tetramethyldiazetins (17) von $\Delta H_f^\circ(g)$ = 35,9 kcal/mol und der von Engel[15] gemessenen Aktivierungsenthalpie von ΔH^* = 31,8 kcal/mol läßt sich für die Bildung des 2,3-Dimethyl-but-2-ens das folgende Enthalpieprofil konstruieren.

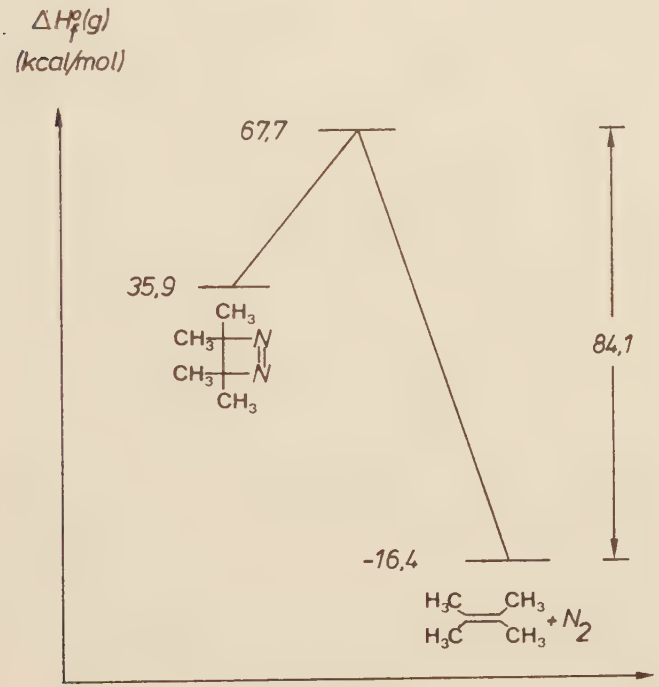


Abb. 1: Enthalpieprofil des thermischen Zerfalls von Tetramethyldiazetin (17)

Die Produkte besitzen demnach eine Überschußenergie von ca. 84 kcal/mol, die je nach Zerfallsmechanismus vorwiegend vom Olefin bzw. vom Stickstoff übernommen wird.
Im Falle, daß das Olefin die Überschußenergie besitzt, sollte diese durch geeignete Folgereaktionen sichtbar gemacht werden können.

Eine solche Folgereaktion wäre zum Beispiel die Cyclobuten-Ringöffnung.

3. Synthese von 2,3-Diazabicyclo[2.2.o]hex-2-en

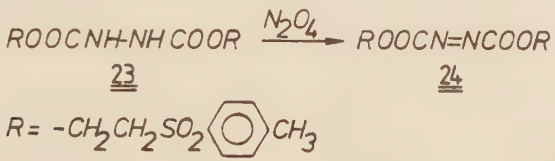
Als System der Wahl bot sich damit das bicyclische Diazetin 22 an.

22

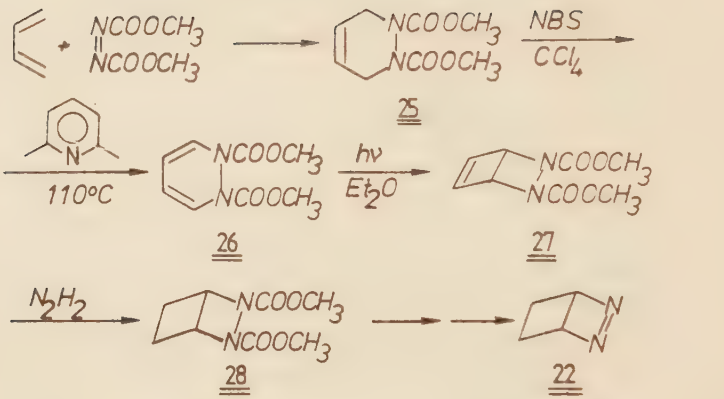
20

Dieses Diazetin sollte nach dem von Masamune beschriebenen Weg der Synthese von 2o zugänglich sein, wenn an geeigneter Stelle eine Hydrierung der Doppelbindung vorgenommen wird.

Schwierigkeiten ergaben sich jedoch bei der Oxidation der Hydrazoverbindung 23, die stets nur zu einem nicht trennbaren 4o:6o Gemisch von Azoverbindung 24 und Hydrazoverbindung 23 führte.
Die Synthese von 23 ist im experimentellen Teil beschrieben.

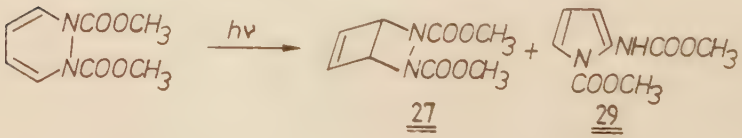


Als nächster Weg wurde dann die von Altman und Semmelhack[16)] gefundene Synthese des Bicyclus 28 (S.12) getestet, der nach der Methode von Lemal zur Azoverbindung 22 abgebaut werden sollte.

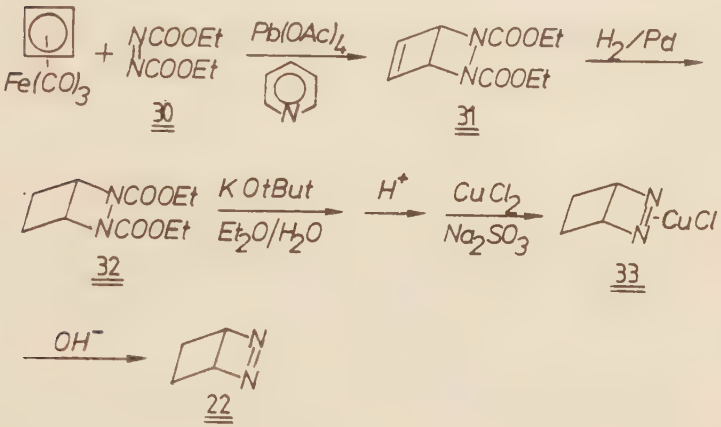


Die Diels-Alder-Addition von Azodicarbonsäuredimethylester an Butadien lieferte in glatter Reaktion das Addukt 25[17], das mit NBS in sehr verdünnter CCl_4-Lösung in das entsprechende Allylbromid überführt werden konnte. Dieses wurde ohne Isolierung mit 2,6-Lutidin in siedendem Toluol in das sehr polymerisationsempfindliche Dihydropyridazin-Derivat 26 transferiert.

Die Photolyse erfolgte in sehr verdünnter Ether-Lösung. Die von den Autoren bei dieser Reaktion angegebenen Ausbeuten von 6o% an 27 konnten bei weitem nicht erreicht werden. Neben hohen Polymerenanteilen wurden in typischen Versuchen etwa 2o% eines Gemisches von 27 und der von den Autoren ebenfalls beschriebenen Verbindung 29 erhalten, das sich durch fraktionierte Kristallisation aus Ether bei tiefen Temperaturen trennen ließ.



Da diese Methode eine Synthese von größeren Mengen von 27 nicht zuließ, wurde auch der direkte Weg der Addition von Azodicarbonsäurediethylester (30) an Cyclobutadien verfolgt, der sich als erfolgreicher erwies.



Die Addition von 30 an Cyclobutadien lieferte das gewünschte Addukt 31 in 30% iger Ausbeute, welches mit Pd/C als Katalysator zu 32 hydriert werden konnte.

An dieser Stelle der Arbeit erschien eine Publikation von Carpenter[18], der über die Synthese von 22 berichtete.

Der von ihm eingeschlagene Weg führte dabei ebenfalls über die Addition von Azodicarbonsäurediethylester (30) an Cyclobutadien.

Bei der Verseifung von 32 konnte die Beobachtung von Carpenter bestätigt werden, daß Zugabe von Natriumsulfit sich günstig auf die Bildung des Kupferkomplexes 33 auswirkt. Dabei erhielten wir 33 zusammen mit Kupfer-I-oxid, so daß möglicherweise durch das Kupfer-I-oxid eine Mitfällung von 33 eintritt.

Aus 33 konnte die Diazaverbindung 22 mit Kalilauge freigesetzt werden.
Insgesamt wurden aus 7g Cyclobutadien-Eisentricarbonyl-Komplex ca. 1oo mg 22 isoliert. (Ausbeute ca. 3,5% d.Th.)
Von Carpenter wurden keine Ausbeuten angegeben.

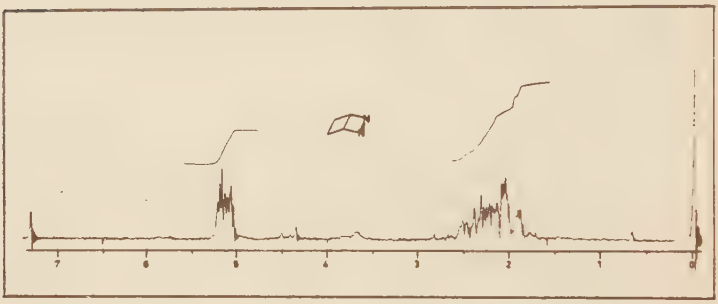


Abb. 2: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 2,3-Diazabicyclo[2.2.o]hex-2-en (22) in $CDCl_3$

Anmerkung: Bei allen ^{1}H-NMR Spektren bedeutet die Skaleneinteilung ppm in δ-Einheiten

4. Photolyse von 2,3-Diazabicyclo[2.2.o]hex-2-en(22)

Im Gegensatz zu den zuvor erwähnten Befunden über den Zerfall symmetrischer Azoverbindungen ist im Fall des Diazetins 34 die konzertierte Stickstoffeliminierung nach Woodward und Hoffmann[19] eine thermisch verbotene Reaktion.
Damit sollte der thermische Zerfall von 34 in Analogie zum Cyclobutan zweistufig erfolgen.

34

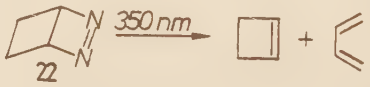
Diese Vorstellung wird durch Rechnungen von Snyder[2o] gestützt, der für den symmetrieerlaubten $\sigma_s^2+\sigma_a^2$ -Weg*) eine um 47 kcal/mol höhere Aktivierungsschwelle angibt.
Unterstellt man die Gültigkeit der erweiterten Woodward-Hoffmann-Regeln, dann sollte die photochemische Spaltung einen synchronen Verlauf haben.

Wenn das Bauer-Postulat zutrifft, sollte demnach der photochemische Zerfall von 22 trotz der sehr hohen Überschußenergie der Produkte von ca. 13o kcal/mol ein Cyclobuten mit deutlich niedrigerer Überschußenergie generieren, wie die in der Einleitung vorgestellten Arbeiten von Dorer über Pyrazoline zeigen.

zu *): Die antarafaciale Komponente käme dabei dem Stickstoff zu, da das Olefin nach Greene und Gilbert[12] wie erwähnt suprafacial gebildet wird. Dieses könnte mangels stereochemischer Markierung nicht nachgewiesen werden.

Da die Größe der Überschußenergie aus der Druckabhängigkeit der Produkte nach der Theorie von Rice, Ramsperger, Kassel und Marcus[21] ermittelt werden kann, ließe sich aus einer druckabhängigen Photolyse von 22 die Überschußenergie des Cyclobutens und damit auch die Schwingungsenergie des Stickstoffs erhalten.

Die Gasphasenphotolyse von 22 lieferte bei 350 nm (Rayonet Fluorescenzschichtlampen) ein Produktgemisch aus Cyclobuten und Butadien.



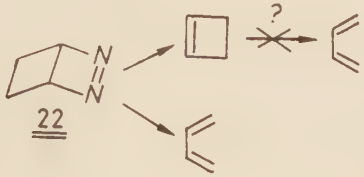
Mit Hexan als Stoßpartner wurden bei verschiedenen Drücken folgende Ergebnisse erhalten.

Tabelle 1: Druckabhängige Photolyse von 2,3-Diazabicyclo[2.2.0]hex-2-en (22)

p/Torr	
0,03	1,88
0,14	1,62
1,17	1,59
11,5	1,41
45	1,72
Lösung	1,86

Die gefundenen Verhältnisse waren unabhängig von der Dauer der Bestrahlung und überraschenderweise nahezu unabhängig vom Druck!

Das beobachtete Butadien muß daher zumindest zum überwiegenden Teil aus einem mit der Cyclobutenbildung konkurrierenden Reaktionskanal stammen und kann nicht einer Folgereaktion von schwingungsangeregtem Cyclobuten entspringen.



22

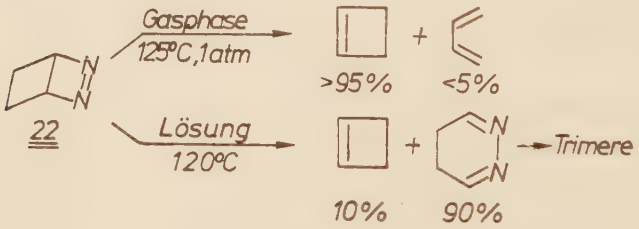
Die Beobachtung, daß die Butadienbildung keine nennenswerte Druckabhängigkeit zeigt, steht zwar mit dem Bauer-Postulat im Einklang, kann aber im Hinblick auf den ungewissen Mechanismus des Zerfalls von 22 nicht als Bestätigung der Vorstellungen von Bauer betrachtet werden.

5. Asymmetrische Diazetine

Zur weiteren Untersuchung des Bauer-Postulats sollte nun ein Diazetin synthetisiert werden, welches in einem Zweistufenprozeß Stickstoff abspaltet.

Prinzipiell sollte dafür unser Diazetin 22 verwendet werden können, doch lassen Arbeiten von Carpenter[18,22] auch Zweifel an den bisher angenommenen Vorstellungen zum Mechanismus der thermischen Stickstoff-Abspaltung aufkommen.

So beobachtete Carpenter bei der Thermolyse von 22 in der Gasphase nahezu ausschließlich die Bildung von Cyclobuten, während in Lösung die Öffnung des Bicyclus zum 4,5-Dihydropyridazin die bevorzugte Reaktion ist.



Dieser Befund ist mit den herkömmlichen Vorstellungen schwer zu vereinbaren. Da die Energetisierung eines Moleküls prinzipiell in Lösung und in der Gasphase ähnlich abläuft, sollte der Primärschritt der Reaktion in beiden Medien gleich sein. Das scheint bei der Thermolyse von 22 aber nicht zuzutreffen.

Um ähnliche Interpretationsschwierigkeiten wie bei der Photolyse zu umgehen, wurde deswegen nach einem System gesucht, bei dem keine unerwünschten Nebenreaktionen auftreten sollten.

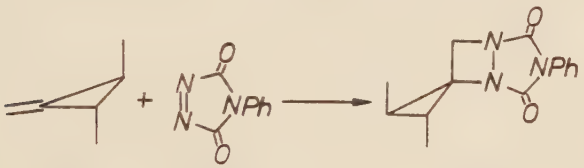
Ein solches System ist das Methylencyclopropan. Für die Umlagerung 35 ⇌ 36 fand Chesick[23] eine Aktivierungsenergie von E_a = 4o,4 kcal/mol.

35 36

37

Damit bot sich als Substrat ein geeignet substituiertes Derivat des spirocyclischen Diazetins 37 an.

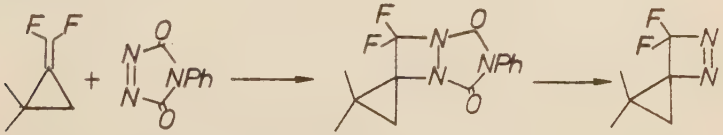
Ein möglicher Zugang zu diesen Systemen könnte die von Pasto[24] beobachtete [2+2]-Cycloaddition von trans-2,3-Dimethyl-methylencyclopropan (38) und N-Phenyl-triazolin-3,5-dion (39) darstellen.



38 39 40

Zwar wurde ein Abbau von 4o von Pasto nicht beschrieben, doch sollte prinzipiell eine solche Reaktion möglich sein.

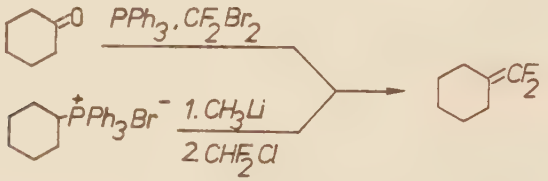
Da Azoverbindungen mit α-Wasserstoffen leicht 1,3-H-Verschiebungen eingehen[25], erschien uns 43 als ein wünschenswertes Derivat, wofür sich folgendes Syntheseschema anbot.



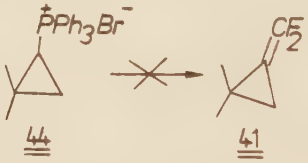
41 39 42 43

6. Darstellung von 2,2-Dimethyl-difluormethylen-cyclopropan (41)

Die Synthese von exo-Difluormethylenverbindungen läßt sich nach Burton sowohl aus Ketonen[26] als auch aus Phosphoniumsalzen[27] erreichen, wie folgendes Beispiel zeigt.

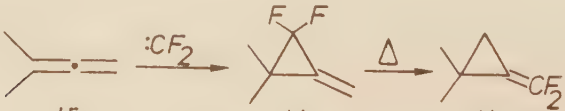


Da in unserem Fall ein gespanntes Difluormethylencyclopropan aufgebaut werden sollte, konnte man von diesen beiden Methoden nicht viel erhoffen, wie unsere Versuche mit dem Phosphoniumsalz 44 bestätigten. (Siehe experimenteller Teil)



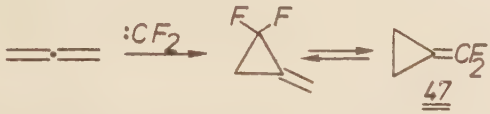
44 41

Einen anderen möglichen Zugang zu 41 bot die thermische Umlagerung des Methylen-difluorcyclopropans 46, welches durch Addition von Difluorcarben an das Dimethylallen 45 zugänglich sein sollte.



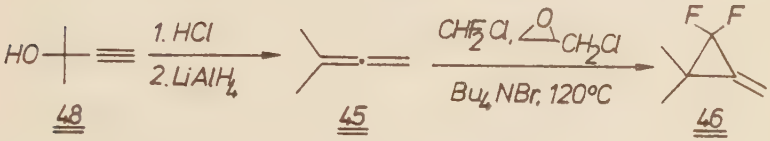
45 46 41

Diesen Weg beschritt kürzlich Dolbier[28] bei der Synthese des Grundkörpers 47.



47

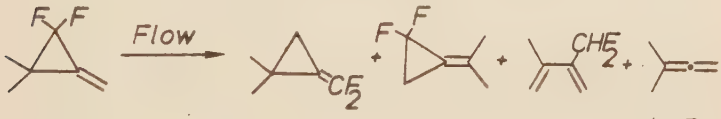
Damit war folgender Syntheseweg vorgezeichnet.



48 45 46

Ausgehend vom Propargylalkohol 48 wurde nach Bailey und Pfeiffer[29] das Allen 45 erhalten, welches nach der Methode von Weyerstahl[30] in 60% iger Ausbeute das gewünschte Difluorcyclopropan 46 lieferte.

Die Thermolyse von 46 wurde in einem Flow-System bei $<10^{-2}$ Torr und einer Temperatur von 350-600°C durchgeführt.
Dabei wurden 4 Produkte 41, 49, 50 und 45 gebildet.

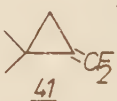


46 41 49 50 45

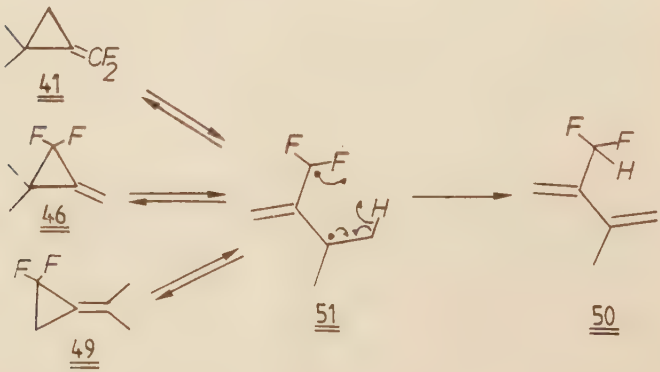
Die spektroskopischen Eigenschaften der neuen Verbindungen 41, 46, 49 und 50 sind im experimentellen Teil aufgeführt und stehen mit den angegebenen Strukturen in Einklang.

Wie in Tabelle 2 ersichtlich, werden dabei die Produkte der Methylencyclopropan-Umlagerung 41 und 49 vornehmlich bei niedrigen Temperaturen gebildet (350-420°C), während bei höheren Temperaturen der Anteil von 46, 41 und 49 zugunsten von 50 und 45 abnimmt.

Tabelle 2: Flow-Thermolyse von 2,2-Difluor-3,3-dimethyl-methylencyclopropan (46)

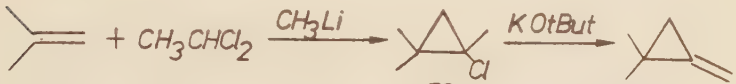
	46	 41	49	50	45
350°C	33,5%	26,6%	40,0%	-	-
420°C	8,3%	32,3%	59,4%	-	-
600°C	-	-	5,6%	77,9%	16,5%

Die Bildung der Produkte 41, 49 und 50 läßt sich dabei über das intermediäre Trimethylenmethan-Diradikal 51 erklären, während 45 einer Retro-Carben-Reaktion entstammt.



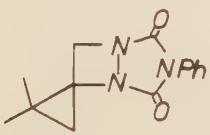
Da das bei der Thermolyse anfallende Gemisch nur gaschromatographisch getrennt werden konnte, schied diese Methode zur Generierung präparativ interessanter Mengen von 41 aus.

Eine weitere Verfolgung dieses Synthesekonzeptes wurde aufgegeben, da die Umsetzung des nach Binger[31] leicht zugänglichen Kohlenwasserstoffs 52 mit N-Phenyl-triazolin-3,5-dion (39) nicht das erhoffte Ergebnis brachte.

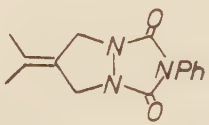


52 53

Die Reaktion von 53 mit N-Phenyl-triazolin-3,5-dion führte in 30% iger Ausbeute zu einem Produkt, dessen untenstehend abgebildetes ^{1}H-NMR Spektrum jedoch nicht mit der erwarteten Struktur 54 im Einklang steht. Vielmehr scheint eine Struktur 55 wahrscheinlich, die durch Umlagerung des intermediären Zwitterions 56 (Schema 1, S. 24) erklärt werden kann.



54



55

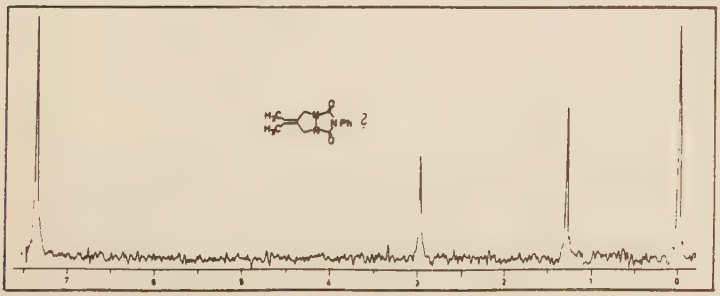
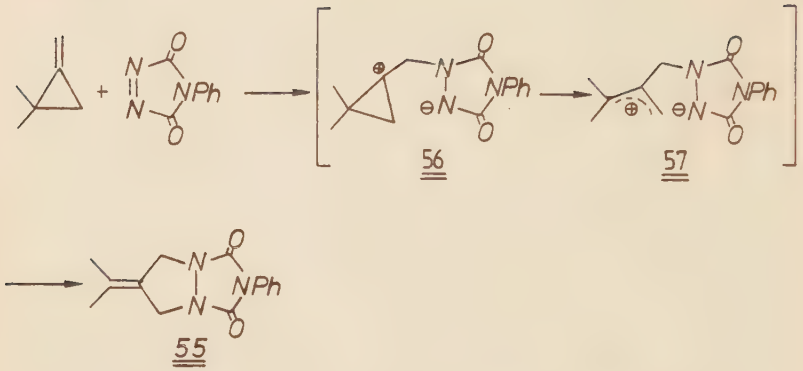
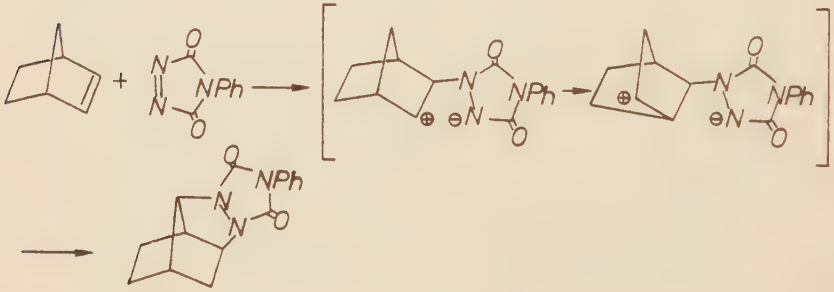


Abb. 3: 60 MHz ^{1}H-NMR Spektrum des Hauptproduktes der Reaktion von 53 mit 39 ($CDCl_3$)

Schema 1:



Solche Umlagerungen sind auch schon bei der Addition von N-Phenyl-triazolin-3,5-dion (39) an Norbornen beobachtet worden.[32)]

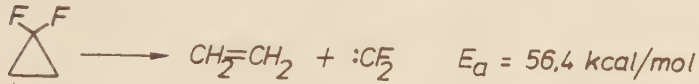


Offensichtlich reicht die kleine Änderung der Stellung einer Methylgruppe im Vergleich zum Molekül von Pasto aus, um die Geschwindigkeit der Umlagerung 56→57 ausreichend zu erhöhen, so daß der Ringschluß hauptsächlich aus der Struktur 57 erfolgt.

Damit ist die Arbeit von Pasto als ein Einzelfall zu betrachten, so daß ein Einstieg in die unbekannten Diazetine der Struktur 37 (S. 19) mit dem Dimethylmethylencyclopropan 53 nicht möglich zu sein scheint.

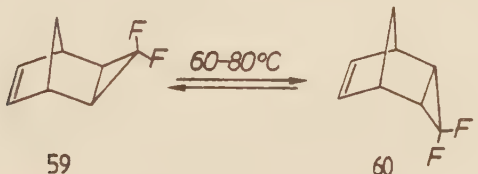
7. 1,1-Difluorcyclopropane

Obwohl die Thermolyse des 1,1-Difluorcyclopropans 58 schon 1965 von Trotman-Dickenson[33] kinetisch untersucht wurde, wurden Einzelheiten dieser Strukturen erst in den letzten Jahren bekannt.

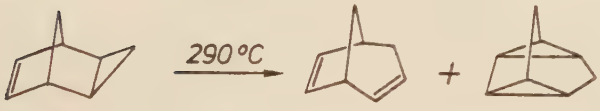


58

So beobachtete Jefford[34] 1976 schon bei 60-80°C eine schnelle exo-endo Isomerisierung der Tricyclen 59⇌60, während sich die entsprechenden Kohlenwasserstoffe 61 und 62 erst bei ca. 290°C ohne exo-endo Isomerisierung umlagern.[35]



59 60



61

62

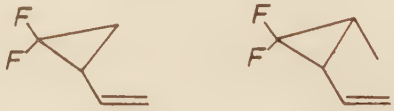
Erste quantitative Untersuchungen der Ringöffnung von Difluorcyclopropanen gehen auf Dolbier zurück, der 1977 über die geometrische Isomerisierung der 2,3-Dimethyl-1,1-difluorcyclopropane 63⇌64 berichtete.[36)]

63 64

Die Aktivierungsenergie ist dabei mit 49,7 kcal/mol um rund 1o kcal/mol niedriger als die Aktivierungsschwelle für die von Frey[37)] untersuchte analoge Reaktion des Kohlenwasserstoffs 65⇌66.

65 66

Diese leichte Ringöffnung wurde auch bei den Difluorvinylcyclopropanen 67 und 68 bestätigt, wie orientierende Versuche von Kirmse[38)] zeigten.

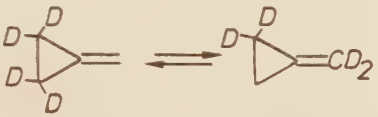


67 68

Das einheitliche Bild, wonach alle Difluorcyclopropane wesentlich schneller öffnen als ihre Kohlenwasserstoffanaloga, wird jedoch eingeschränkt durch die bereits erwähnte Methylencyclopropan-Umlagerung 69⇌7o.

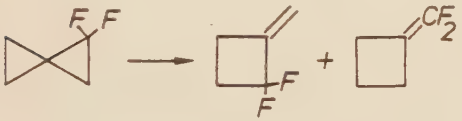
69 70

Bei 210°C beträgt hier der Wert für die Beschleunigung der Reaktion gegenüber der Reaktion 71⇌72[39] nur rund 4.



71 72

Schließlich berichtete Dolbier[40] 1981, daß die Umlagerung des Difluorspiropentans 73 zu den Methylencyclobutanen 74 und 75 mit praktisch identischen Aktivierungsparametern wie die analoge Reaktion des Spiropentans[41] 76⇌77 abläuft.



73 74 75

E_a = 58,0 kcal/mol
log A = 16,1

76 77

E_a = 57,6 kcal/mol
log A = 15,9

Am Beispiel der geometrischen Isomerisierung des 2,3-Dimethyl-difluorcyclopropans (63⇌64, S. 26) sollen nun mögliche Erklärungen des beobachteten Substituenteneffektes vorgestellt werden.

Eine naheliegende Interpretation ist ein Analogieschluß zu dem bekannten Substituenteneffekt des Chlors, das ebenfalls die Ringöffnung des Cyclopropans erleichtert.
So beobachtete Ketley[42] bei der Thermolyse von 2,2-Dichlor-1-methyl-vinylcyclopropan (78) eine wesentliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem von Frey[43] untersuchten 1-Methyl-vinylcyclopropan und die ausschließliche Bildung des 4,4-Dichlor-1-methyl-cyclopentens 80, was über das dichlorstabilisierte Diradikal 79 erklärt wurde.

78 79 80

Damit bietet sich für die Reaktion 63⇌64 ein Weg über das difluorstabilisierte Diradikal 81 an.

63 81 64

Gegen diese Interpretation sprechen jedoch thermodynamische Argumente.
Aus den in der Literatur vorhandenen Daten über Bildungswärmen von Fluoralkyl-Radikalen[44] läßt sich innerhalb der Fehlergrenzen kein nennenswerter radikalstabilisierender Effekt für Fluor ableiten.

Diese Bildungsenthalpien wurden vornehmlich nach der Jodmethode bestimmt.[45)]

So sind die Reaktionswärmen der Modellreaktionen 82→83 und 84→83+85 nahezu gleich.
(In Klammern die Bildungsenthalpien $\Delta H_f^o(g)$ in kcal/mol)

$$\underset{(-20,2)^{46)}}{CH_3-CH_3} \longrightarrow \underset{(34,0)^{47)}}{2\ \cdot CH_3} \qquad \Delta H \sim 88\ kcal/mol$$

82 83

$$\underset{(-62,9)^{48)}}{CH_3-CH_2F} \longrightarrow \underset{(34,0)}{\cdot CH_3} + \underset{(-7,8)^{49)}}{\cdot CH_2F} \qquad \Delta H \sim 89\ kcal/mol$$

84 83 85

Weiterhin findet man für die Umlagerung von 86 [50)] im Vergleich zum Kohlenwasserstoff 87 [51)] keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit.

86

87

Eine andere Möglichkeit für die Interpretation des Fluorsubstituenteneffektes wurde bereits 1968 von Benson[52)] angedeutet, der für Fluorcyclopropane eine Erhöhung der Ringspannung um 4,5-5 kcal/mol pro Fluoratom postulierte. Damit würde der Grundzustand

des Difluorcyclopropans 63 um 9-1o kcal/mol angehoben, so daß nunmehr eine kleinere Aktivierungsenergie zur Bildung des Diradikals 81 erforderlich sein sollte.
Zwar stimmt die gefundene Aktivierungsenergie-Absenkung der Reaktion 63→64 sehr gut mit der Bensonschen Hypothese überein, doch sollte dann auch das Spiropentan 73 ca. 1o kcal/mol mehr Spannung besitzen und entsprechend leichter öffnen. Das wird jedoch, wie gezeigt, nicht beobachtet.

Dolbier[53] wies darauf hin, daß augenscheinlich nur dann eine erhebliche Absenkung der Aktivierungsenergie gefunden wird, wenn die den Fluorsubstituenten gegenüberliegende Bindung bei der Reaktion geöffnet werden kann, wie dies bei den Umlagerungen 59→6o und 63→64 der Fall ist.
Bei den Umlagerungen 69→7o und 73→74+75 muß aber eine anliegende Bindung gebrochen werden. Hier sind die Beschleunigungen deutlich kleiner bzw. kaum vorhanden.

In diesem Zusammenhang gewinnt eine Mikrowellenuntersuchung von 1,1-Difluorcyclopropan an Bedeutung. Peretta und Laurie[54] fanden für das 1,1-Difluorcyclopropan eine erhebliche Bindungslängenasymmetrie, wie aus Abbildung 4 hervorgeht.

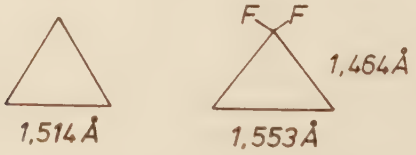


Abb. 4: Bindungslängen von Cyclopropan[55] vs. 1,1-Difluorcyclopropan

Danach ist die den Fluorsubstituenten gegenüberliegende (distale) Bindung deutlich länger als die anliegenden (vicinalen) Bindungen. Da eine längere Bindung auch leichter gebrochen werden sollte als eine kürzere, könnte dies nach Dolbier eine alternative Erklärung des vorliegenden experimentellen Materials darstellen.

Bevor wir die Konsequenzen eines solchen Modells näher untersuchen, soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die Bindungslängenänderungen durch Fluorsubstitution ein Dreiring spezifischer Effekt sind, wie aus einem Vergleich der C-C Bindungslängen von acyclischen Kohlenwasserstoffen mit Trifluormethylverbindungen deutlich wird.[56)]

Tabelle 3: C-C Bindungslängen von Kohlenwasserstoffen vs. CF_3-substituierter Verbindungen (in Å)

CH_3 - CH_3	CF_3 - CH_3
1,5326	1,53o
CH_3 - $CH{=}CH_2$	CF_3 - $CH{=}CH_2$
1,5o1	1,495
CH_3 - $C{\equiv}CH$	CF_3 - $C{\equiv}CH$
1,4577	1,464

Insbesondere ist die Bindung zwischen einem fluorsubstituierten sp^3-hybridisierten Kohlenstoff und einem sp^2-hybridisierten Kohlenstoff mit ca. 1,5o Å deutlich länger als eine vicinale Bindung im Difluorcyclopropan (1,46 Å), was für ein Verständnis der folgenden Überlegungen bedeutsam ist.

Die von Dolbier geäußerten Vorstellungen laden dazu ein, die Öffnung des Difluorcyclopropans unter dem Aspekt des Bauer-Postulates zu analysieren.

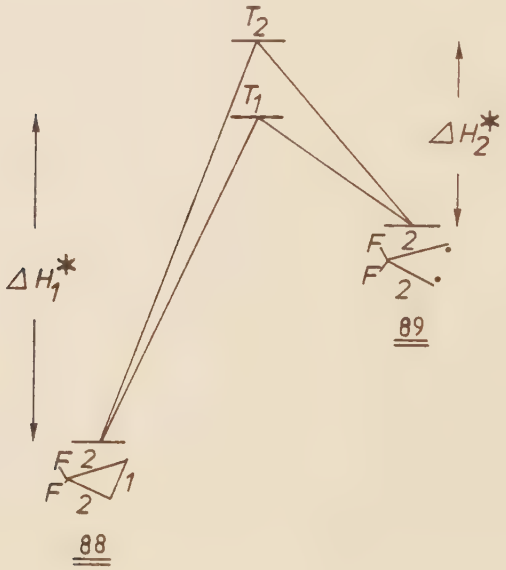


Abb. 5: Schematisches Enthalpieprofil der entarteten Umlagerung von 1,1-Difluorcyclopropan(88)

Betrachtet man die Öffnung der distalen Bindung 1 (Abb.5) des 1,1-Difluorcyclopropans 88 zum Trimethylen-Diradikal 89 als konzertierte Reaktion, so sollte nach Bauer die Aufweitung der Bindung 1 nicht mit einer gleichzeitigen Änderung der Bindungen 2 gekoppelt sein. Die Geometrie des Übergangszustandes T_1 sollte also weitgehend der Geometrie von 88 entsprechen, d.h. die kurzen Bindungen 2 sollten kurz bleiben und erst nach Passieren von T_1 sollten sich die längeren Bindungen 2 (siehe Tab. 3,S.31) des Diradikals 89 ausbilden.

Umgekehrt sollte bei dem Ringschluß des Diradikals 89 im Übergangszustand T_2 die Geometrie von 89 erhalten bleiben, d.h. auch hier sollte die Bildung der Bindung 1 nicht mit einer gleichzeitigen Änderung der Bindung 2 gekoppelt sein.
Die Übergangszustände T_1 und T_2 sollten sich demnach als Konsequenz des Bauer-Postulats in ihren Bindungslängen und damit auch in ihrer Enthalpie unterscheiden!

Diese überraschende Folgerung scheint im Widerspruch zum Prinzip der mikroskopischen Reversibilität zu stehen. Dieses Prinzip besagt, daß im Fall des chemischen Gleichgewichtes die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion gleich sein müssen, d.h. die Gibbs-Energien von T_1 und T_2 müssen gleich groß sein.[57)]

Nun handelt es sich bei unseren Ausführungen um Enthalpiebetrachtungen, so daß von daher durch unterschiedliche A-Faktoren Hin- und Rückreaktion durchaus die gleiche Gibbs-Energie für T_1 und T_2 aufweisen könnten.

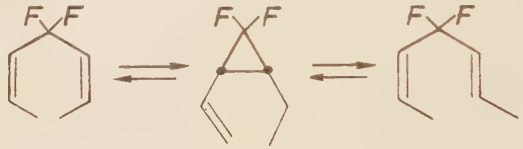
Sollten aber die beiden konkurrierenden Wege gleiche Gibbs-Energie und damit gleiche Geschwindigkeiten besitzen, dann würde das im Widerspruch zum Bauer-Postulat stehen, nach dem für die Hinreaktion der Weg über T_1 und für die Rückreaktion der Weg über T_2 bevorzugt werden sollte.
Das Bauer-Postulat ist mit dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität nicht zu vereinbaren!

Möglicherweise ist hier ein Bereich angesprochen, bei dem zeitunabhängige, thermodynamische Betrachtungen und zeitabhängiges, reaktionsdynamisches Geschehen sich gegenüberstehen.

Im Hinblick auf diesen Widerspruch schien eine genaue Analyse des Systems von Interesse.

Eine solche Analyse setzt ausgehend von 88 (Abb. 5, S. 32) die Messung der Aktivierungsenthalpie ΔH_1^*, die Kenntnis der Bildungsenthalpiedifferenz $\Delta H_f^\circ(89) - \Delta H_f^\circ(88)$ und ausgehend von 89 die Aktivierungsenthalpie ΔH_2^* voraus.
Da ein Trimethylen-Diradikal vom Typ 89 eine derartige Untersuchung nicht zuläßt, erweisen sich alle bisher vorgestellten Reaktionen für eine solche Untersuchung als untauglich.

Ein System, welches geeignet scheint, die Konsequenzen des vorgestellten Modells überprüfen zu können, ist das 4,4-Difluor-hepta-2,5-dien Gleichgewicht 90⇌92.



90 91 92

Roth[58] konnte zeigen, daß die analoge Reaktion eines geeignet deuterierten Hexa-1,4-diens 93 über das Vinylcyclopropan 94 abläuft.

93 94 93

Unterstellt man für die Umlagerung 90⇌92 einen ähnlichen Mechanismus, so sollte hierbei das Difluorvinylcyclopropan 91 durchlaufen werden.

Wie aus Abb. 6 ersichtlich, sollten nun prinzipiell die erforderlichen Meßgrößen zugänglich sein.

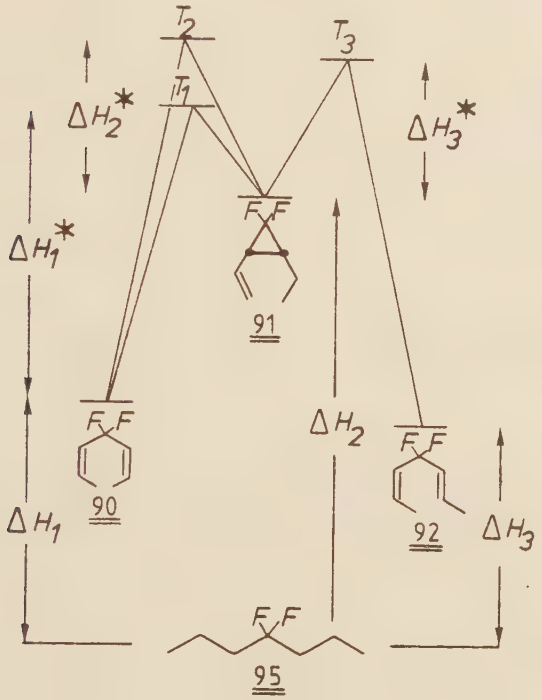
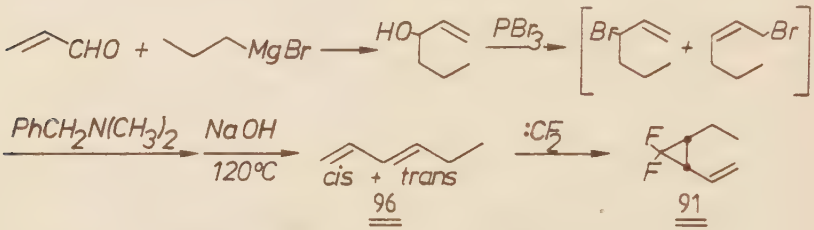


Abb. 6: Schematisches Enthalpieprofil der Umlagerungen 9̲0̲⇌9̲1̲⇌9̲2̲

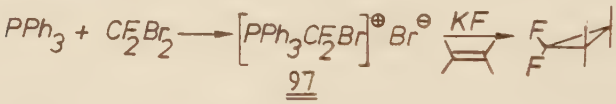
Ausgehend von 9̲0̲ sollte man durch Messung der cis-trans Isomerisierung 9̲0̲⇌9̲2̲ die Aktivierungsenthalpie für den Ringschluß ΔH_1^* erhalten können. Die Kinetik der Umlagerung 9̲1̲→9̲0̲+9̲2̲ sollte die Aktivierungsenthalpien für die Ringöffnung ΔH_2^* bzw. ΔH_3^* ergeben. Schließlich sollte die relative Bildungsenthalpie der Substrate 9̲0̲, 9̲1̲ und 9̲2̲ durch die kalorimetrische Bestimmung der Hydrierwärmen ΔH_1, ΔH_2 und ΔH_3 zum gemeinsamen Hydrierungsprodukt 9̲5̲ zugänglich sein.

8. Synthese von cis-2,2-Difluor-3-ethyl-vinylcyclopropan (91)

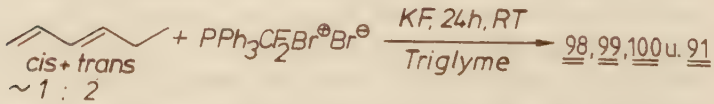
Für die Darstellung von 91 bot sich der untenstehend skizzierte Weg über die Addition von Difluorcarben an Hexa-1,3-dien (96) an, welches durch Abwandlung der in Organic Synthesis[59] beschriebenen Darstellung von 1,3,5-Hexatrien zugänglich ist.



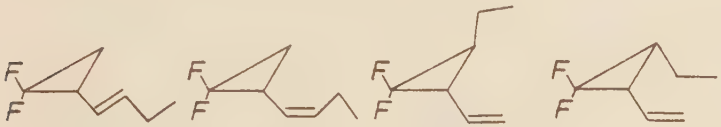
Für die Generierung des $:CF_2$ wurde in Analogie zur Darstellung des cis-2,2-Difluor-3-methyl-vinylcyclopropans [38] die Methode von Burton[60] angewendet, der Difluorcyclopropane durch Umsetzen des Phosphoniumsalzes 97 mit Kaliumfluorid in Gegenwart von Olefinen erhalten konnte.



Die Umsetzung wurde zunächst mit dem bei der obigen Synthese anfallenden ca. 1:2 Gemisch von cis- und trans Hexa-1,3-dien (96) durchgeführt.



Gaschromatographische Aufarbeitung ergab wie erwartet 4 Produkte, denen aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften die Strukturen 98, 99, 100 und 91 zugeordnet werden konnten.
(Spektren siehe experimenteller Teil)

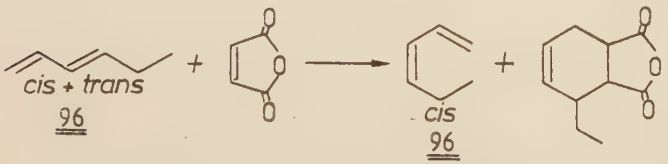


98 : 99 : 100 : 91

~ 10 : 5 : 1 : 2

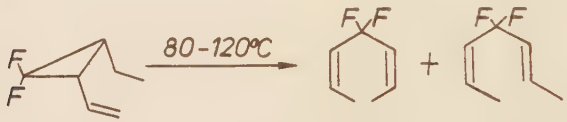
Hierbei fällt eine deutliche Bevorzugung der sterisch begünstigten Addition an die 1,2-Doppelbindung von 96 im Vergleich zur elektronenreicheren und damit energetisch favorisierten 3,4-Doppelbindung auf, die beim trans-1,3-Hexadien wie erwartet ausgeprägter ist als beim cis-Dien. Dieser Effekt ist auch von anderen Autoren schon beobachtet worden.[61)]

Die Ausbeuten der Reaktion waren wenig reproduzierbar und lagen zwischen 2 und 3o% an Difluorcyclopropanen.
Zur Darstellung präparativer Mengen von 91 wurde reines cis-1,3-Hexadien eingesetzt, welches aus dem cis-trans Gemisch durch Umsetzen mit MSA analog der Trennung von cis und trans Piperylen[62)] erhalten werden konnte.



9. Kinetik der Umlagerung von cis-2,2-Difluor-3-ethyl-vinylcyclopropan(91)

Die Gasphasenkinetik der Umlagerung von 91 wurde in der bereits beschriebenen Apparatur[63] im Temperaturbereich von 80-120°C mit n-Decan als Standard durchgeführt.



91 90 92

Die Reaktion verlief über 5 Halbwertszeiten streng 1. Ordnung und führte zu zwei Produkten 90 und 92 im Verhältnis von ~1:20.
Dem Hauptprodukt wurde dabei die Struktur 92 zugeordnet, doch basiert diese Zuordnung lediglich auf dem in Abb. 7 angegebenen Gemisch-^{1}H-NMR Spektrum und auf der allgemeinen Überlegung, daß das cis,trans-Isomer 92 als das thermodynamisch stabilere Produkt bevorzugt gebildet werden sollte.
Eine präparative GC-Trennung der beiden Produkte erwies sich als nicht möglich.

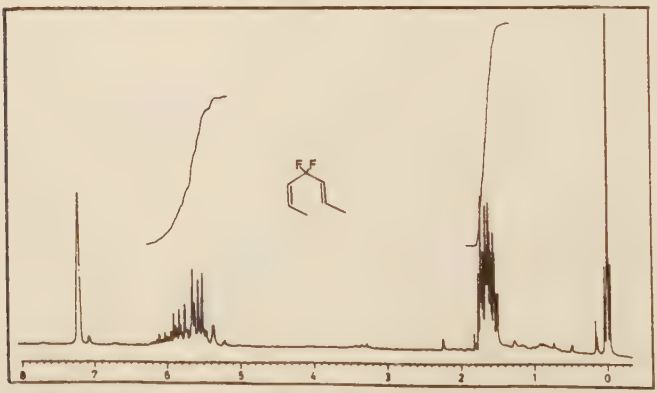


Abb. 7: 80 MHz ^{1}H-NMR Spektrum des ~1:20 Gemisches von 90 und 92 (in $CDCl_3$)

Versuche, das Gemisch von 9o und 92 in größeren Mengen darzustellen, scheiterten an der hohen Empfindlichkeit der Substanzen, die bei allen allylischen Difluoriden beobachtet wird.

Die Thermolyse von 91 in einer Glasampulle führte zur vollständigen Polymerisation.
Zunächst hoffnungsvoll verlief die Durchführung der auf S.36 beschriebenen Difluorcarben-Addition an cis-Hexa-1,3-dien bei 11o°C, die ca 5oµl des Gemisches von 9o und 92 lieferte.
Eine spontane Zersetzung unter HF-Abspaltung führte jedoch zur vollständigen Zerstörung dieser Probe.

Da für die Durchführung des Projektes eine präzise Hydrierwärmebestimmung von 92 und eine Kinetik bei ca. 35o°C von 92 erforderlich war, schien eine weitere Verfolgung wegen der mangelnden Handhabbarkeit und der präparativen Schwierigkeiten der Synthese von 9o und 92 aussichtslos.

Damit war eine Prüfung des Bauer-Postulats auch auf diesem Weg nicht möglich.

Die Ergebnisse der kinetischen Analyse der Umlagerung von 91 sind in den Tabellen 4 und 5 sowie der Abbildung 7 zusammengefaßt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Umlagerung 91→9o+92

T(°C)	$k_{ges.} \cdot 1o^4 s$	92:9o	$k_{91\to92} \cdot 1o^4 s$	$k_{91\to9o} \cdot 1o^6 s$
78,9	o,2547	25,o3	o,2449	o,9785
89,o	o,6822	23,19	o,6598	2,845
1o2,3	2,343	21,35	2,238	1o,48
1o9,o	4,2o9	2o,32	4,o12	19,74
117,4	8,712	19,44	8,286	42,62

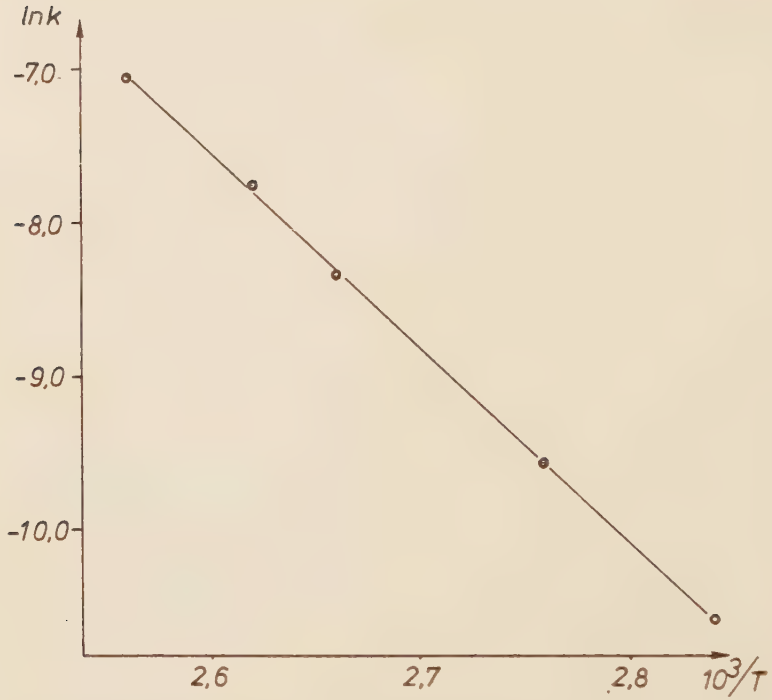


Abb. 7: Arrhenius-Diagramm der Abnahme von cis-2,2-Difluor-3-ethyl-vinylcyclopropan (91)

Aus den Werten der Tabelle 4 lassen sich mit einer "Least Squares"-Analyse folgende Aktivierungsparameter erhalten. Die Fehlerangaben beziehen sich dabei auf eine Vertrauensgrenze von 95%.[64] Zur Fehlerrechnung siehe Anhang S. 197.

Tabelle 5: Aktivierungsparameter der Umlagerung von 91

	E_a(kcal/mol)	A($10^{10}s^{-1}$)
91 →	25,0±0,2	8,9±0,3
91 → 92	24,9±0,2	7,4±0,2
91 → 90	26,7±0,2	3,9±0,1

1o. Substituenteneffekte

Der große Einfluß von Fluorsubstitution auf die thermischen Eigenschaften von Cyclopropanen veranlaßte uns, diesen Substituenteneffekt näher zu analysieren.

Gewöhnlich werden bei der Angabe eines Substituenteneffektes die Aktivierungsenergien bzw. -enthalpien der Reaktion des unsubstituierten mit dem substituierten Derivat verglichen.

Das wohl bekannteste Beispiel für einen solchen Fall ist der kinetische Isotopeneffekt, aus dessen Ausmaß Rückschlüsse über die Struktur von Übergangszuständen und den Mechanismus zahlreicher Reaktionen gezogen wurden.[65)]

Bedenkt man, daß die Aktivierungsenthalpie einer Reaktion die Differenz der Enthalpien des Übergangszustandes und des Substrates darstellt, so ist der Substituenteneffekt die Differenz zweier Differenzen. Vergleicht man das Enthalpieprofil einer Reaktion $A \rightarrow B$ mit der Reaktion eines substituierten Derivates $A_s \rightarrow B_s$ (Abb. 8, S.42), so ist ersichtlich, daß der Substituenteneffekt $(\Delta H_s^* - \Delta H_A^*)$ als Differenz der beiden Größen ΔH_2 und ΔH_1 aufgefaßt werden kann.

$$(1) \qquad \Delta H_s^* - \Delta H_A^* = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

Dabei spiegelt die Größe ΔH_1 den Einfluß des Substituenten auf den Grundzustand von A wider, während in ΔH_2 der Substituenteneinfluß auf die Lage des Übergangszustandes T_A^* zum Ausdruck kommt.

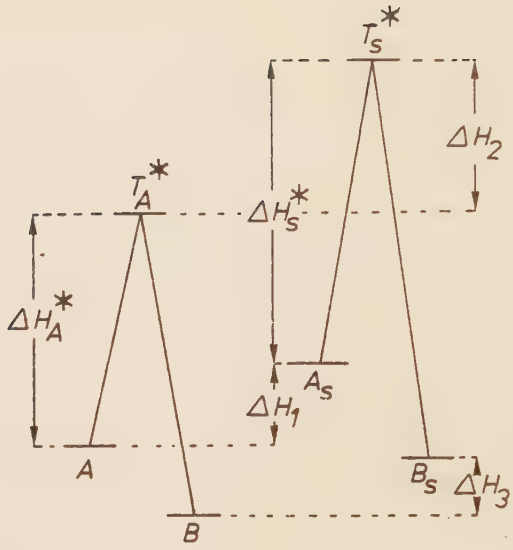


Abb. 8: Schematisches Enthalpieprofil der Reaktionen A→B und A_s→B_s zur Erläuterung des Substituenteneffektes

Eine Analyse des Substituenteneffektes muß die Frage nach den jeweiligen Größen von ΔH_1 und ΔH_2 beantworten.

Augenscheinlich ist ΔH_1 durch die Bestimmung der Bildungsenthalpien von A_s und A festgelegt.
Diese Festlegung wäre jedoch von geringer praktischer Bedeutung. Daß ein Substituent die Bildungsenthalpie ändert, ist von vornherein zu erwarten, und der absolute Wert dieser Änderung hat für sich allein wenig Aussagekraft.

Es wäre daher wünschenswert, ein Bezugssystem zu kennen, mit dem die Bildungsenthalpiedifferenz $\Delta H_f^\circ(A_s)-\Delta H_f^\circ(A)$ verglichen werden kann.
Ein solches Bezugssystem wäre zum Beispiel der Substituenteneinfluß auf ein unverzweigtes Alkan A°, also die Größe $\Delta H_f^\circ(A_s^\circ)-\Delta H_f^\circ(A^\circ)$.

Wir definieren unsere Größe ΔH_1 wie folgt:

$$(2) \quad \Delta H_1 \equiv [\Delta H_f^\circ(A_s)-\Delta H_f^\circ(A)]-[\Delta H_f^\circ(A_s^\circ)-\Delta H_f^\circ(A^\circ)]$$

Für diese so definierte Größe ΔH_1 können wir bei $\Delta H_1 < o$ von einer Stabilisierung, bei $\Delta H_1 > o$ von einer Destabilisierung des Grundzustandes sprechen.

Zur Veranschaulichung dieser etwas abstrakten Beziehung sei als Beispiel die Stabilisierung einer Doppelbindung durch eine Methylgruppe angeführt.
Als Substrate wählen wir A = Ethylen, A_s = Propen und als Referenzsystem A° = Ethan und A_s° = Propan.

Die für die Rechnung benötigten Bildungsenthalpien sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6: Bildungsenthalpien von Ethan, Ethen, Propan und Propen [46] (in kcal/mol)

	A $CH_2=CH_2$	A_s $CH_2=CHCH_3$	A° CH_3CH_3	A_s° $CH_3CH_2CH_3$
$\Delta H_f^\circ(g)$	12,5	4,8	-2o,2	-25,o

Damit wird $\Delta H_1 = (4,8-12,5)-(-25,o+2o,2) = -2,9$ kcal/mol

Die Stabilisierung der Doppelbindung des Ethylens durch eine Methylgruppe beträgt demnach rund drei kcal/mol. Diese Größe besitzt im Gegensatz zur Differenz $\Delta H_f^\circ(A_s)-\Delta H_f^\circ(A) = -7{,}7$ kcal/mol praktische Bedeutung, da zum Beispiel mit dieser Stabilisierung Gleichgewichtslagen angegeben werden können.

Wie läßt sich nun ΔH_1 bestimmen?

Eine Methode wurde bereits aufgeführt. Kennt man die vier benötigten Bildungsenthalpien, so erhält man ΔH_1 durch Anwendung der Beziehung (2).

Eine andere Möglichkeit ergibt sich durch eine Umformung von (2). Man erhält:

$$(3) \quad \Delta H_1 = [\Delta H_f^\circ(A^\circ)-\Delta H_f^\circ(A)]-[\Delta H_f^\circ(A_s^\circ)-\Delta H_f^\circ(A_s)]$$

Die Terme $[\Delta H_f^\circ(A^\circ)-\Delta H_f^\circ(A)]$ bzw. $[\Delta H_f^\circ(A_s^\circ)-\Delta H_f^\circ(A_s)]$ sind dabei die Reaktionswärmen für die Überführung von $A \rightarrow A_o$ bzw. $A_s \rightarrow A_s^\circ$.

Handelt es sich bei A und A_s um Olefine bzw. gespannte Systeme, so sollte prinzipiell die Bestimmung der Hydrierwärmen der Reaktionen $A \rightarrow A_o$ und $A_s \rightarrow A_s^\circ$ eine geeignete Methode sein, die Größe ΔH_1 zu bestimmen.

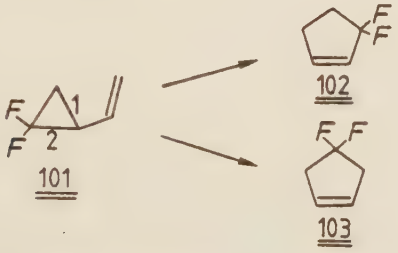
Eine Kombination von kinetischen Messungen und die Bestimmung von Hydrierwärmen sollte demnach geeignet sein, den Substituenteneffekt von Fluor auf den Dreiring zu analysieren.

Da bei der Interpretation der gemäß Beziehung (1) erhältlichen Größe ΔH_2 berücksichtigt werden muß, daß ΔH_2 prinzipiell auch von einer Stabilisierung bzw. Destabilisierung der Produkte B und B_s (Abb.8, S.42) , d.h. von ΔH_3 abhängig ist, soll im folgenden die vereinfachende Annahme gemacht werden, daß ΔH_3 gegenüber ΔH_1 zu vernachlässigen ist, d.h. $\Delta H_1 \gg \Delta H_3$.

$$(4) \quad \Delta H_3 \equiv [\Delta H_f^\circ(B_s) - \Delta H_f^\circ(B)] - [\Delta H_f^\circ(B_s^\circ) - \Delta H_f^\circ(B^\circ)]$$

Wie wir später sehen werden, ist diese Annahme für Difluorvinylcyclopropane gerechtfertigt.

Da aufgrund der Beobachtungen von Dolbier für Difluorcyclopropane der Substituenteneffekt davon abhängig ist, welche Bindung geöffnet wird, entschieden wir uns bei der Auswahl einer geeigneten Reaktion für die Vinylcyclopropan-Umlagerung des 2,2-Difluorvinylcyclopropans (1̲0̲1̲).

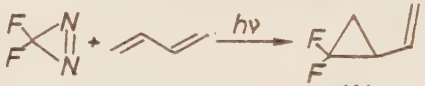


Der Bruch der distalen Bindung 1 sollte dabei zum 3,3-Difluor-cyclopenten (1̲0̲2̲) führen, während der Bruch der vicinalen Bindung 2 an der Bildung des 4,4-Difluor-cyclopentens (1̲0̲3̲) zu erkennen sein sollte.

Damit bestand die Möglichkeit, die Substituenteneffekte beim Bruch der distalen und vicinalen Bindung nebeneinander analysieren zu können.

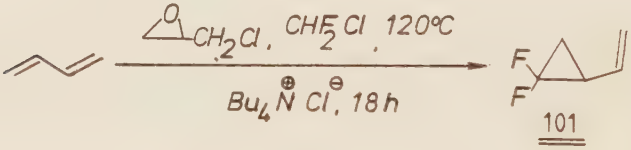
11. Synthese und thermische Umlagerung von 2,2-Difluor-vinylcyclopropan (101)

2,2-Difluor-vinylcyclopropan (101) wurde bereits von Mitsch[66] bei der Photolyse von Difluordiazirin (104) in Gegenwart von Butadien erhalten.



104 101

Ein besserer Zugang ist die von Weyerstahl[30] beschriebene Difluorcyclopropanierung von Butadien mit Difluorchlormethan und geringen Alkoholat-Konzentrationen, die in glatter Reaktion das gewünschte Produkt 101 lieferte.



101

Die spektroskopischen Eigenschaften von 101 stimmten mit den Literaturangaben[67] überein. (Siehe experimentellen Teil)

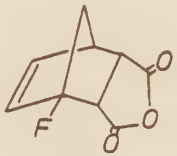
Die präparative Thermolyse von 101 erfolgte im Injektorblock eines Gaschromatographen (T>400°C) und führte auf einer Carbowax-Säule zu drei Produktpeaks A,B und C. (~60% A+B,~40% C)

A und B unterschieden sich in ihren Retentionszeiten nur wenig und wurden daher gemeinsam aufgefangen. Eine spektroskopische Charakterisierung scheiterte jedoch an einer schnellen Polymerisation.

Daraufhin wurden ca. 2ooµl einer frisch abgetrennten Probe von A+B bei -78°C mit MSA versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt.
Aus dieser Reaktionsmischung konnten durch Umkondensieren ca. 1oµl eines Produktes isoliert werden, dem aufgrund seiner spektroskopischen Eigenschaften die Struktur des 4,4-Difluor-cyclopentens (1o3) zugeordnet werden konnte. (Spektren siehe experimenteller Teil)

Abbildung 9 zeigt das aus dem Rückstand erhaltene ^{1}H-NMR Spektrum der MSA-Addukte 1o5 und 1o6.

105



106

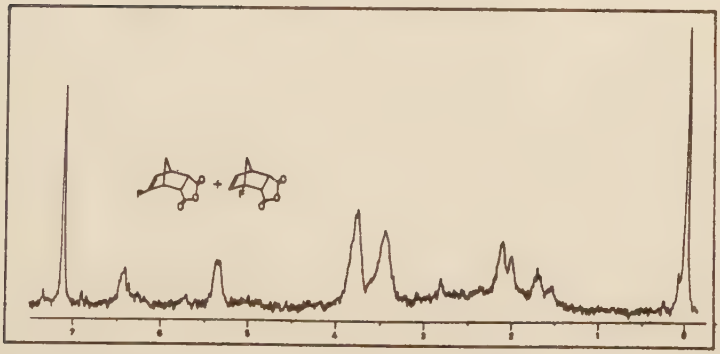
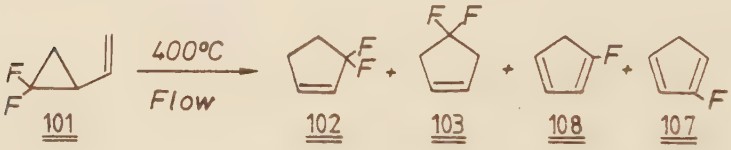


Abb. 9: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum der MSA-Addukte an 1- bzw. 2-Fluor-cyclopentadien (in $CDCl_3$)

Ordnet man dem olefinischen Proton von 1o5 das Signal bei 5,4 ppm*) und den beiden olefinischen Protonen von 1o6 das breite Signal bei 6,5 ppm zu, so ergibt sich aus dem Integrationsverhältnis von ca. 1,5:1 für die Addukte ein Verhältnis von ca. 3:1. Unterstellt man, daß aus dem Verhältnis der MSA-Addukte auf das Verhältnis der Fluorcyclopentadiene geschlossen werden darf, so werden die Produkte 1o7 und 1o8 im Verhältnis 3:1 gebildet.
Dieses Verhältnis stimmt mit dem 3:1 Verhältnis der beiden Peaks überein, die in der GC-Analyse als die Fluorcyclopentadiene angesprochen wurden.

Die Fraktion C erwies sich als das 3,3-Difluor-cyclopenten (1o2). (Spektren siehe experimenteller Teil)

Damit werden bei der Thermolyse von 1o1 insgesamt vier Produkte gebildet.



101 102 103 108 107

Obwohl Fluor als Substituent sp^3-hybridisierten Kohlenstoff gegenüber sp^2-hybridisiertem Kohlenstoff zu bevorzugen scheint[68], wird die Bildung des 5-Fluorcyclopentadiens nicht beobachtet.
Dies läßt sich aus der starken Polarität der C-F Bindung (43% ionischer Anteil C^+F^- [69]) erklären, womit das 5-Fluorcyclopentadien partiell ein antiaromatisches System wäre, was energetisch im Vergleich zu 1o7 und 1o8 ungünstig sein sollte.

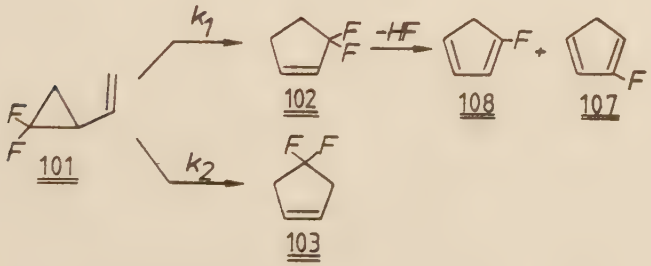
zu *): Fluorsubstitution verschiebt die Lage der vicinalen olefinischen Protonen zu höherem Feld. Siehe im experimentellen Teil die Spektren von 1-Fluorhex-1-en und 1,1-Difluorhex-1-en.

12. Kinetik der thermischen Umlagerung von 2,2-Difluor-vinylcyclopropan (1o1)

Die Gasphasenkinetik der thermischen Umlagerung von 1o1 wurde im Temperaturbereich von 2oo-27o°C gegen Cyclohexan als Standard gemessen.
Die Bildung des 3,3-Difluorcyclopentens (1o2) nahm dabei im Verlauf der Messungen infolge einer Aktivierung des HF-Abspaltungsprozesses zugunsten der Diene 1o7 und 1o8 ständig ab.
Diese HF-Abspaltung wurde nach zwei Probeläufen derart dominierend, daß das 3,3-Difluorcyclopenten (1o2) nur noch in Konzentrationen <1% nachweisbar war.

Eine Abhilfe konnte durch Zugabe von Triethylamin erreicht werden. Zwar konnte die Bildung der Diene nicht vollständig unterdrückt werden, doch waren die Verhältnisse von 1o2/1o7+1o8 nun ca. 6-1oo mal grösser als ohne Aminzusatz.

Die Geschwindigkeit der Abnahme von 1o1 wurde durch den Aminzusatz nicht beeinflußt und gehorchte einem Zeitgesetz 1. Ordnung.
Da unter den Kinetikbedingungen das 4,4-Difluorcyclopenten (1o3) im Gegensatz zu 1o2 gegen Standard stabil war, wurde geprüft, ob die Bildung der Produkte mit dem untenstehenden kinetischen Schema im Einklang stand.



Danach sollte das Verhältnis aus der Summe von $\underline{1}\underline{o}\underline{2}$, $\underline{1}\underline{o}\underline{7}$ und $\underline{1}\underline{o}\underline{8}$ zu $\underline{1}\underline{o}\underline{3}$ zeitunabhängig sein und dem Quotienten k_1/k_2 entsprechen, d.h. es sollte gelten:

$$(5) \qquad \frac{(\underline{1}\underline{o}\underline{2}) + f[(\underline{1}\underline{o}\underline{7})+(\underline{1}\underline{o}\underline{8})]}{(\underline{1}\underline{o}\underline{3})} = k_1/k_2$$

Der analytische Faktor f berücksichtigt dabei die verschiedenen Massen von $\underline{1}\underline{o}\underline{2}$ und $\underline{1}\underline{o}\underline{3}$ einerseits und den HF-Abspaltungsprodukten $\underline{1}\underline{o}\underline{7}$ und $\underline{1}\underline{o}\underline{8}$.

Durch einfache Umformung erhält man aus (5) die Beziehung (6):

$$(6) \qquad \frac{(\underline{1}\underline{o}\underline{2})}{(\underline{1}\underline{o}\underline{3})} = \frac{k_1}{k_2} - f\,\frac{[(\underline{1}\underline{o}\underline{7})+(\underline{1}\underline{o}\underline{8})]}{(\underline{1}\underline{o}\underline{3})}$$

Eine Auftragung von $(\underline{1}\underline{o}\underline{2})/(\underline{1}\underline{o}\underline{3})$ gegen $[(1o7)+(1o8)]/(\underline{1}\underline{o}\underline{3})$ sollte demnach eine Gerade mit dem Achsenabschnitt k_1/k_2 und der Steigung -f ergeben.

Dies war in der Tat der Fall.

Als Beispiel ist die mit den Daten der Tabelle 7 erhaltene Auftragung für T = 255,9°C in Abbildung 1o (S.51) wiedergegeben.

Tabelle 7: Quotienten $(\underline{1}\underline{o}\underline{2})/(\underline{1}\underline{o}\underline{3})$ und $\frac{(\underline{1}\underline{o}\underline{7})+(\underline{1}\underline{o}\underline{8})}{(\underline{1}\underline{o}\underline{3})}$ in Abhängigkeit von der Zeit bei 255,9°C

t(s)	$(\underline{1}\underline{o}\underline{2})/(\underline{1}\underline{o}\underline{3})$	$[(\underline{1}\underline{o}\underline{7})+(\underline{1}\underline{o}\underline{8})]/(\underline{1}\underline{o}\underline{3})$
8oo	18,o8	5,82
15oo	14,67	8,99
22oo	11,69	11,71
29oo	9,13	14,o7
36oo	6,9o	16,o6
43oo	5,11	17,68

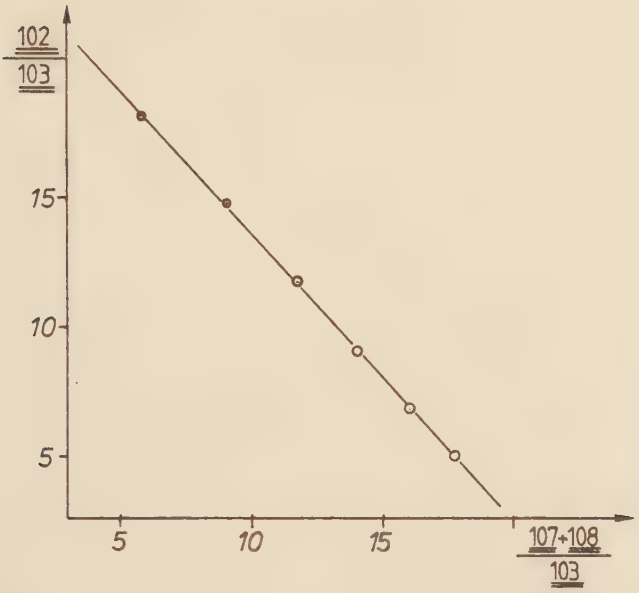


Abb. 1o: Auftragung der Daten aus Tabelle 7 gemäß der Beziehung (6)

Die bei vier verschiedenen Temperaturen ermittelten Verhältnisse k_1/k_2 sind in Tabelle 8 angegeben und lassen sich befriedigend durch die Arrheniusgleichung (7) beschreiben.

Tabelle 8: Temperaturabhängigkeit von k_1/k_2

T(°C)	21o,8	235,9	255,9	27o,4
k_1/k_2	33,45	28,o1	24,5o	22,23

$$(7) \quad k_1/k_2 = o,8167 \exp \frac{3,5723 \text{ kcal/mol}}{RT}$$

Die Abnahme von 1,2,1 wurde bei 7 verschiedenen Temperaturen bestimmt und die Verhältnisse k_1/k_2 nach der Beziehung (7) berechnet.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9: Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von 2,2-Difluor-vinylcyclopropan (1,2,1)

T(°C)	$(k_1+k_2)(s^{-1})$	k_1/k_2	$k_1(s^{-1})$	$k_2(s^{-1})$
203,1	$1,9056 \cdot 10^{-5}$	35,61	$1,854 \cdot 10^{-5}$	$5,205 \cdot 10^{-7}$
217,2	$6,0908 \cdot 10^{-5}$	31,94	$5,906 \cdot 10^{-5}$	$1,849 \cdot 10^{-6}$
228,2	$1,4247 \cdot 10^{-4}$	29,47	$1,378 \cdot 10^{-4}$	$4,675 \cdot 10^{-6}$
237,1	$2,7192 \cdot 10^{-4}$	27,69	$2,624 \cdot 10^{-4}$	$9,474 \cdot 10^{-6}$
247,0	$5,617 \cdot 10^{-4}$	25,89	$5,408 \cdot 10^{-4}$	$2,089 \cdot 10^{-5}$
258,2	$1,2055 \cdot 10^{-3}$	24,07	$1,158 \cdot 10^{-3}$	$4,809 \cdot 10^{-5}$
267,0	$2,266 \cdot 10^{-3}$	22,78	$2,171 \cdot 10^{-3}$	$9,525 \cdot 10^{-5}$

Die Abnahme von 1,2,1 läßt sich dabei befriedigend durch eine Arrhenius-Gleichung (8) beschreiben:

$$(8) \quad (k_1+k_2) = 5,44 \cdot 10^{12} \exp\left[\frac{-38,04 \text{ kcal/mol}}{RT}\right] (s^{-1})$$

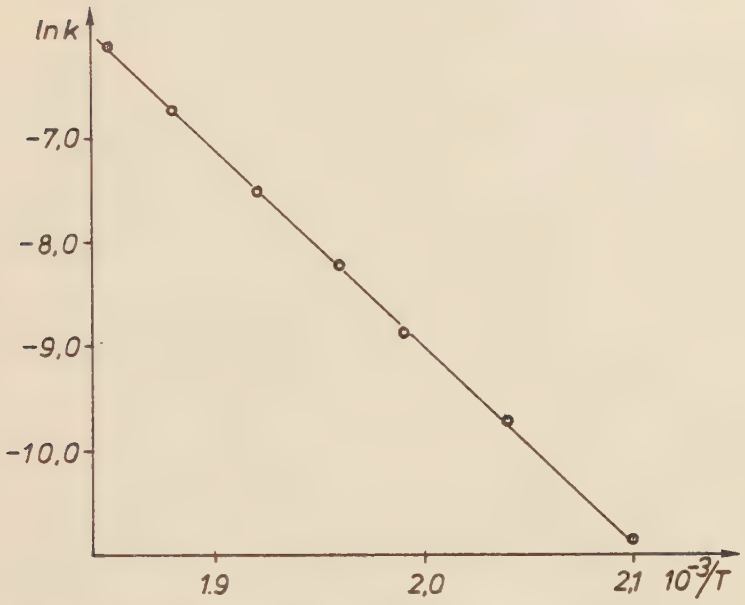


Abb. 11: Arrhenius-Auftragung der Abnahme von 2,2-Difluor-vinylcyclopropan (1o1)

Aus den in Tabelle 9 angegebenen k-Werten lassen sich mit einer "Least Squares"- Analyse für die konkurrierende Bildung von 3,3-Difluorcyclopenten (1o2) und 4,4-Difluorcyclopenten (1o3) die in Tabelle 1o (S.54) aufgeführten Aktivierungsparameter erhalten.
Auch hier beziehen sich die Fehler auf eine Vertrauensgrenze von 95%.

Tabelle 1o: Aktivierungsparameter der Bildung von 3,3-Difluorcyclopentan (1o2) und 4,4-Difluorcyclopenten (1o3)

	$E_a\left[\frac{kcal}{mol}\right]$	$A(1o^{12}/s)$	$\Delta H^*\left[\frac{kcal}{mol}\right]$	ΔS^*(e.u.)
1o1→1o2	37,9±o,4	4,7±o,3	36,9	-3,6
1o1→1o3	41,5±o,4	5,7±o,4	4o,5	-3,2

Die Differenz zwischen dem Bruch der distalen Bindung und dem Bruch der vicinalen Bindung beträgt also 3,6 kcal/mol.

Nach Abschluß dieser Arbeiten berichtete auch Dolbier[7o] über die Thermolyse von 1o1.

101 102 103

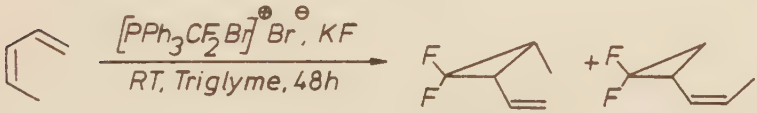
Für die Abnahme von 1o1 fand er ähnliche, wenn auch außerhalb unserer Fehlergrenzen liegende Aktivierungsparameter (E_a = 4o,3 kcal/mol, log A = 13,7). Die in der ursprünglichen Publikation angegebene Produktzusammensetzung, wonach 1o3 daß einzige Thermolyseprodukt sei, wurde später korrigiert[53], so daß das Verhältnis von 1o2 zu 1o3 (1:o,o4) dem unseren entsprach.

13. Kinetik der thermischen Umlagerung von cis-2,2-Difluor-3-methyl-vinylcyclopropan (1o9)

Der Substituenteneffekt der nicht konzertiert verlaufenden Vinylcyclopropan-Umlagerung soll nun mit dem Substituenteneffekt der Homodienyl-Wasserstoff-Verschiebung 1o9→11o verglichen werden, für die beim Grundkörper ein einstufiger Reaktionsverlauf nachgewiesen worden war.[71]

109 110

Cis-2,2-Difluor-3-methyl-vinylcyclopropan (1o9) konnte zusammen mit dem cis-Prop-1-enyl-difluorcyclopropan (111) nach Zeppenfeld[72] durch Addition von Difluorcarben an cis-Piperylen nach der Methode von Burton[6o] dargestellt werden.

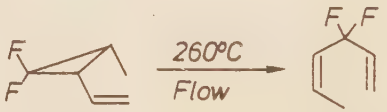


109 111

Wie die Versuche von Zeppenfeld bereits gezeigt hatten, waren die Ausbeuten dieser Reaktion wenig reproduzierbar.
Eine systematische Klärung der Ursache zeigte, daß das Gelingen der Reaktion in entscheidendem Maße von der Qualität des eingesetzten Kaliumfluorids abhängig war. Nur extrem getrocknetes Kaliumfluorid führte zu guten und reproduzierbaren Ausbeuten von ca. 35-4o% an Difluorcyclopropanen. (Siehe experimenteller Teil)

Wie schon bei der Synthese der entsprechenden Ethylverbindung (91, S.36) wird auch hier bevorzugt das $:CF_2$-Addukt an die sterisch begünstigte 1,2-Doppelbindung (111) gebildet. (109:111~1:2)

Die präparative Thermolyse im Injektorblock eines Gaschromatographen (T~250°C) führte zu einem einheitlichen Produkt 110, dessen spektroskopische Eigenschaften mit den von Zeppenfeld beschriebenen übereinstimmten.



109 110

Die Gasphasenkinetik der Umlagerung 109→110 wurde im Temperaturbereich von 75-125°C gegen Cyclohexan als Standard gemessen und verlief nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung.
Die gefundenen k-Werte sind in der Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11: Ergebnisse der Thermolyse von cis-2,2-Difluor-3-methyl-vinylcyclopropan (109)

T(°C)	74,7	89,1	98,0	106,8	117,2	125,2
$k \cdot 10^5 s$	1,443	5,877	13,55	29,92	71,88	137,2

Diese k-Werte lassen sich befriedigend durch eine Arrhenius-Gleichung beschreiben.
Eine entsprechende Auftragung ist in Abbildung 12 S.57 wiedergegeben.

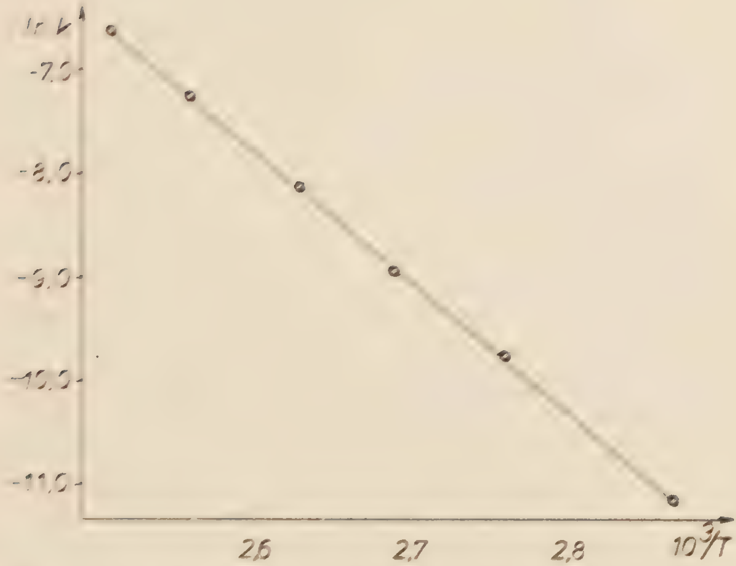


Abb. 12: Arrhenius-Auftragung der Umlagerung von cis-2,2-Difluor-3-methyl-vinylcyclopropan

Aus den k-Werten der Tabelle 11 ergeben sich in gewohnter Weise die folgenden Aktivierungsparameter.

Tabelle 12: Aktivierungsparameter der Umlagerung von 122

	E_a $\left[\frac{kcal}{mol}\right]$	$A (10^{10} s^{-1})$	ΔH^* $\left[\frac{kcal}{mol}\right]$	ΔS^* (e.u.)
122→112	24,9±0,1	6,5±0,3	24,2	-11,43

Auch hier beziehen sich die Fehler auf eine Vertrauensgrenze von 95%.

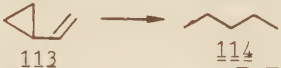
14. Hydrierwärmen von Vinylcyclopropanen

Wie im Kapitel 1o ausgeführt, ist der Einfluß der Fluorsubstituenten auf den Grundzustand des Dreirings durch Vergleich der Hydrierwärmen der Difluorvinylcyclopropane und der entsprechenden Kohlenwasserstoffe erhältlich.

Die Hydrierwärmen wurden von Lennartz mit der in der Literatur[73] beschriebenen Apparatur und Verfahrensweise in Isooctan bei 25°C bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Tabelle 13: Hydrierwärmen zur Bestimmung des Grundzustandseffektes von Difluorvinylcyclopropanen in Isooctan bei 25°C

	-ΔH(kcal/mol)
1o1 → 112	79,7±o,2
 113 → 114	65,5±o,2
1o9 → 115	76,6±o,1
94 → 116	64,5±o,1
94 → 117	(62,7±o,2)
1o2 → 118	29,o±o,1
	26,8±o,1 [73]

Der in Klammern angegebene Wert für die hypothetische Reaktion 94→117 (Tabelle 13) ergibt sich aus der gemessenen Hydrierwärme 94→116 und dem bekannten Unterschied der Bildungsenthalpien von 2-Methylpentan (116) und n-Hexan (117).[46]

Die spektroskopischen Eigenschaften der hydrierten Verbindungen 112, 115 und 118 sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Aus der Differenz der Hydrierwärmen von 101 und 113 (-79,7+65,5) = -14,2 kcal/mol bzw. von 109 und 94 (-76,6+62,7) = -13,9 kcal/mol erhält man für den Einfluß von Difluorsubstituenten auf den Dreiring eine Destabilisierung des Grundzustandes von ca. 14 kcal/mol.

Wie ein Vergleich der Hydrierwärmen von 102 und Cyclopenten zeigt, ist diese enorme Destabilisierung augenscheinlich ein Dreiring-spezifischer Effekt.
Beim Fünfring beträgt diese Destabilisierung maximal nur 2,2 kcal/mol (29,0-26,8 kcal/mol), wobei diese Destabilisierung vermutlich eine Folge der allylständig angeordneten Fluoratome ist. (Siehe Kapitel 18)

Versuche, für eine Hydrierwärmemessung das 4,4-Difluorcyclopenten (103) auf unabhängigem Weg herzustellen, führten nicht zum Ziel. (Siehe experimentellen Teil)

Die Ursache dieser Destabilisierung des Grundzustandes von Cyclopropanen durch Fluorsubstituenten liegt nach Kollmar[74] in einem lokalen Hybridisierungseffekt, der zu einer Aufweitung des C-CF_2-C Winkels und damit zu einer Erhöhung der Ringspannung und Änderung der Bindungslängen führt.

Die Daten der Tabelle 13 gestatten es auch, den Substituenteneinfluß einer Methylgruppe auf den Dreiring auszumachen.
Die Hydrierwärmen 113→114 und 94→117 unterscheiden sich um 65,5-62,7 = 2,8 kcal/mol. Ein Betrag vergleichbarer Größe ergibt sich aus dem Vergleich der Hydrierwärmen 1o1→112 und 1o9→115 mit 79,7-76,6 = 3,1 kcal/mol.
Berücksichtigt man, daß die cis-Geometrie von Methyl- und Vinylgruppen in 94 bzw. 1o9 eine sterische Behinderung von ca. 1 kcal/mol bedingt, dann resultiert für die Stabilisierung des Dreirings durch eine Methylgruppe ein Wert von ca. 4 kcal/ mol!

Dieser Wert ist größer als der Substituenteneinfluß einer Methylgruppe auf eine Doppelbindung (~1-3 kcal/ mol).

15. Der Substituenteneffekt bei Difluorvinylcyclopropanen

Das in den Kapiteln 12-14 vorgestellte experimentelle Material erlaubt nun eine detaillierte Analyse des Substituenteneffektes von Difluorvinylcyclopropanen.

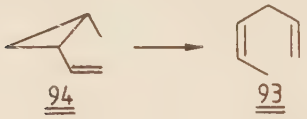
Wie aus den Hydrierwärmemessungen hervorgeht, beträgt die Destabilisierung des Dreirings durch Difluorsubstitution für Vinylcyclopropane ca. 14 kcal/mol.

Dieser Betrag wird in jedem Fall bei einer Öffnung des Dreirings gewonnen werden.
Welcher Anteil hiervon in dem mit der Ringöffnung verbundenen Übergangszustand frei wird, dürfte von der Lage dieses Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate abhängen.
Bei einem frühen Übergangszustand mit noch hohem Cyclopropancharakter sollte nur ein kleiner Teil dieses Betrages frei werden, während bei einem späten Übergangszustand mit einem kleinen Cyclopropancharakter ein entsprechend größerer Anteil frei werden sollte.

Da der frei werdende Anteil unmittelbar dem beobachteten Substituenteneffekt entspricht, sollte der Substituenteneffekt bei Difluorcyclopropanen ein Maß für den Cyclopropancharakter des Übergangszustandes der Ringöffnung darstellen.

Hierbei wird unterstellt, wie in Kapitel 1o bereits erwähnt, daß der Substituenteneinfluß auf die Produkte gegenüber dem Substituenteneinfluß auf die Vinylcyclopropane zu vernachlässigen ist.
Wie gezeigt, vermögen allylständig angeordnete Fluorsubstituenten die Produkte der Vinylcyclopropan-Umlagerung um ca. 2 kcal/mol zu destabilisieren. Dieser Betrag scheint in der Tat gegenüber den 14 kcal/mol für die Destabilisierung des Vinylcyclopropans vernachlässigbar.

Für die Homodienyl-Wasserstoff-Verschiebung 1o9→11o, die als konzertierte Reaktion einen frühen Übergangszustand aufweist, beträgt der Substituenteneffekt ΔE_a = 6,2 kcal/mol. (94→93 vs. 1o9→11o)

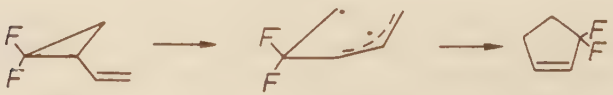


94 93 E_a = 31,1 kcal/mol [71b]

109 110 E_a = 24,9 kcal/mol

Von den 14 kcal/mol der Destabilisierung von 1o9 vs. 94 sind im Übergangszustand 6,2 kcal/mol abgebaut worden, d.h. der Übergangszustand besitzt einen Cyclopropancharakter, in dem die Difluorsubstituenten eine Destabilisierung von 7,8 kcal/mol bewirken.

Bei der Vinylcyclopropan-Umlagerung 1o1→1o2 sehen die Verhältnisse anders aus.
Unterstellt man für diese Reaktion einen zweistufigen Verlauf in Analogie zur Umlagerung des Kohlenwasserstoffs 113→119[75], so hat die Ringöffnung von 1o1 zum intermediären Diradikal 12o einen späten Übergangszustand.



101 120 102

Der Substituenteneffekt beträgt hier ΔE_a = 11,7 kcal/mol. (113→119 vs. 101→102)

113 119

E_a = 49,6 kcal/mol [76]

101 102

E_a = 37,9 kcal/mol

Von den zur Verfügung stehenden 14 kcal/mol sind demnach 11,7 kcal/mol im Übergangszustand frei geworden, d.h. der Übergangszustand weist einen Cyclopropancharakter auf, in dem die Difluorsubstituenten eine Destabilisierung von lediglich 2,3 kcal/mol bewirken.

Der beobachtete Substituenteneffekt ist damit bei gleicher Destabilisierung der Grundzustände von 101 und 109 abhängig von der Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate!

Ein früher Übergangszustand mit einem entsprechend großen Cyclopropancharakter führt damit zu einem kleinen Substituenteneffekt, ein später Übergangszustand mit einem kleinen Cyclopropancharakter bedingt einen großen Substituenteneffekt!

Der Difluorcyclopropan-Substituenteneffekt läßt sich damit als Sonde für die Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate verwenden und ähnelt damit dem kinetischen Isotopeneffekt, wobei der Effekt des Fluors, wie gezeigt, wesentlich größer ist.

Diese Interpretation des Substituenteneffektes als Ausdruck der Lage des Übergangszustandes macht auch die unterschiedlichen Aktivierungsenergien für die Öffnung der distalen bzw. vicinalen Bindung im Difluorvinylcyclopropan verständlich.

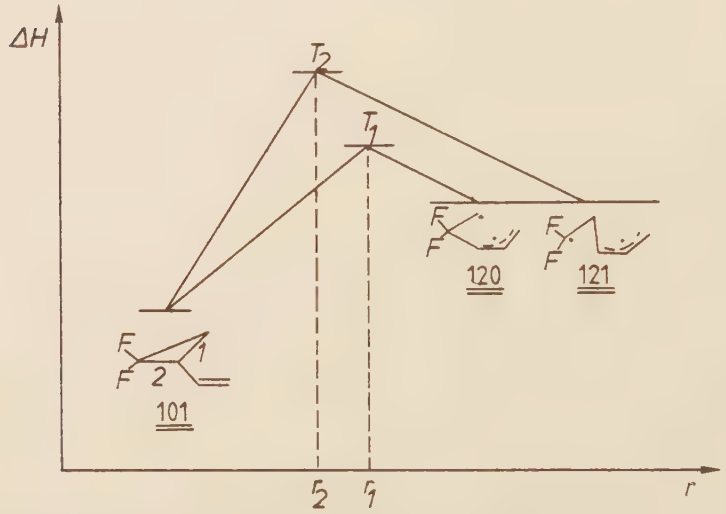


Abb. 13: Enthalpieprofil der konkurrierenden Bildung der Diradikale 12o und 121

Vergleicht man ausgehend von 1o1 die Öffnungen der Bindungen 1 und 2 (Abb.13), so sollte die längere Bindung 1 gegenüber der Öffnung der kurzen Bindung 2 einen "Vorsprung" besitzen.
Auch im Übergangszustand T_1 sollte dieser Vorsprung gegenüber T_2 vorhanden sein. Damit wäre die Öffnung der Bindung 1 in T_1 weiter fortgeschritten als die entsprechende Öffnung der Bindung 2 in T_2.

Eine weiter fortgeschrittene Reaktion hieße aber nach dem zuvor gesagten, daß der Cyclopropancharakter von T_1 kleiner sein muß als von T_2, d.h. T_1 sollte wie beobachtet die kleinere Energie besitzen und der Substituenteneffekt der Bildung von 120 mit dem späteren Übergangszustand sollte entsprechend größer sein als derjenige der Bildung von 121.

Dolbier[70] hatte die Vermutung geäußert, daß die Umlagerung 101→103 eine konzertierte Reaktion sein könnte.
Im Licht der obigen Interpretation besteht zu dieser Annahme kein zwingender Grund. Vielmehr legen die sehr ähnlichen A-Faktoren für die Umlagerung 101→102 und 101→103 ($4{,}7\cdot10^{12}s^{-1}$ vs. $5{,}7\cdot10^{12}s^{-1}$) einen analogen Reaktionsverlauf nahe.

101 121 103

In diesem Zusammenhang erhebt sich die Frage, welchen Einfluß strukturelle Veränderungen im Molekül auf den Unterschied der Aktivierungsenergien beim Bruch der distalen und vicinalen Bindung haben.

Zur Verdeutlichung dieser Beziehungen haben wir die Umlagerungen des cis-Propenyl-2,2-difluorcyclopropans (111) und des 6,6-Difluorbicyclo[3.1.0]hex-2-ens (122) untersucht.

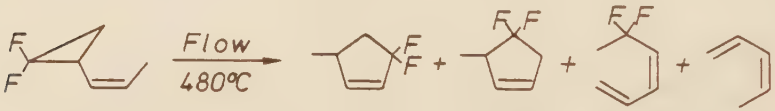
111 122

16. Kinetik der thermischen Umlagerung von cis-Prop-1-enyl-2,2-difluor-cyclopropan (111)

Wie bereits in Kapitel 13 beschrieben, ist das cis-Prop-1-enyl-2,2-difluor-cyclopropan (111) das Hauptprodukt der Difluorcarben-Addition an cis-Piperylen.

109 111

Die präparative Thermolyse von 111 wurde in einem Flowsystem bei 480°C durchgeführt und führte zu vier Produkten 123, 124, 125 und 126, deren ^{1}H- bzw. ^{19}F- NMR Spektren mit den von Dolbier[77] angegebenen Daten in Einklang waren. (Siehe experimenteller Teil)



111 123 124 125 126

Die Gasphasenkinetik der Umlagerung von 111 wurde im Temperaturbereich von 260-320°C durchgeführt. Neben den angeführten Hauptprodukten entstanden dabei, vornehmlich bei längeren Thermolysezeiten und hohen Temperaturen, mindestens 7 weitere nicht identifizierte Produkte, deren Anteile nach 2 Halbwertszeiten zusammen weniger als 1% betrugen, nach ca. 5 Halbwertszeiten jedoch auf über 6% anstiegen. Dabei handelt es sich vermutlich um sekundäre Umlagerungsprodukte.

Die kinetische Analyse zeigte, daß die vier angegebenen Produkte 123, 124, 125 und 126 in konkurrierenden Reaktionen 1.Ordnung gebildet werden.
Die temperaturabhängige Bildung der einzelnen Produkte wurde für t→o extrapoliert und ist in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14: Produktverteilung der Thermolyse von 111 für t→o

T(°C)	% 123	% 124	% 125	% 126
262,2	5o,11	8,68	32,96	8,24
273,2	5o,35	9,32	31,66	8,67
286,2	5o,53	11,o5	29,59	8,82
297,o	5o,21	12,2o	28,66	8,93
3o9,6	5o,5o	13,21	27,23	9,o6
321,6	5o,45	14,11	26,17	9,28

Die Abnahme des Ausgangsmaterials 111 in Abhängigkeit von der Temperatur ist im folgenden Arrhenius-Diagramm wiedergegeben.

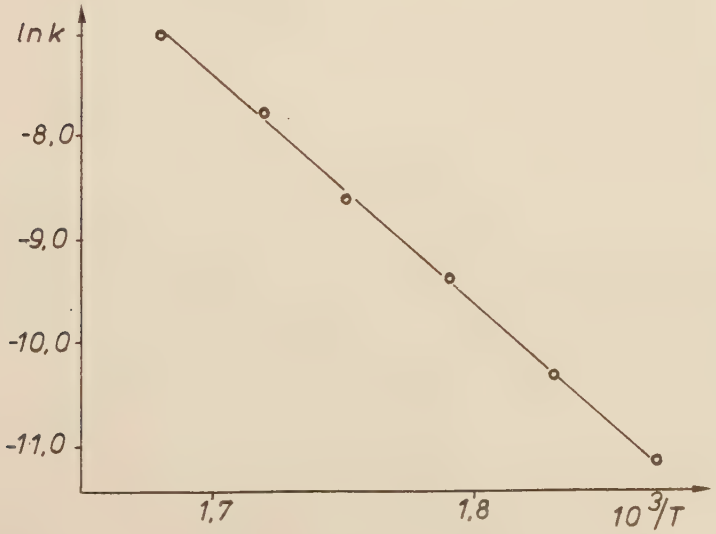


Abb. 14: Arrhenius-Auftragung der Abnahme von 111

Aus den Daten der Tabelle 14 und den gemessenen k-Werten der Abnahme von 111 ergeben sich folgende Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung der einzelnen Produkte.

Tabelle 15: Geschwindigkeitskonstanten der konkurrierenden Bildung von 123, 124, 125 und 126 ($k \cdot 10^5 s$)

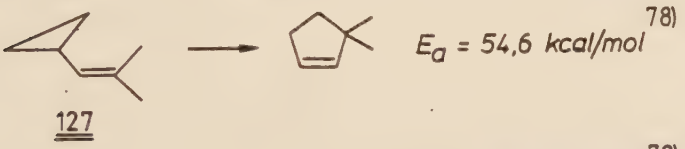
T(°C)	Σk	k_{123}	k_{124}	k_{125}	k_{126}
262,2	1,469	o,7361	o,1275	o,4842	o,121o
273,2	3,332	1,678	o,31o5	1,o55	o,2889
286,2	8,567	4,329	o,9467	2,535	o,7556
297,o	18,37	9,224	2,241	5,265	1,64o
3o9,6	43,o1	21,72	5,682	11,71	3,897
321,6	92,55	46,69	13,o6	24,22	8,589

Aus den k-Werten der Tabelle 15 erhält man die in Tabelle 16 aufgeführten Aktivierungsparameter.

Tabelle 16: Aktivierungsparameter der Bildung von 123, 124, 125 und 126 aus 111

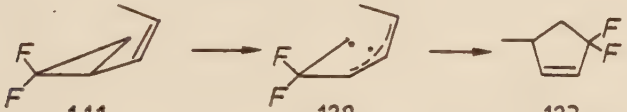
	$E_a\left[\frac{kcal}{mol}\right]$	$A(s^{-1})$	$\Delta H^*\left[\frac{kcal}{mol}\right]$	ΔS^*(e.u.)
111→123	44,3±o,2	$(8,8\pm1,8)1o^{12}$	43,2	-2,6
111→124	45,4±o,1	$(4,o\pm o,5)1o^{12}$	44,2	-4,1
111→125	41,7±o,3	$(5,3\pm1,6)1o^{11}$	4o,6	-8,2
111→126	49,7±o,9	$(2,4\pm1,9)1o^{14}$	48,6	4,o

Die Produkte 123 und 124 entstammen einer Vinylcyclopropan-Umlagerung.
Die im Vergleich zum 2,2-Difluorvinylcyclopropan 101 um ca. 5 kcal/mol höheren Aktivierungsenergien entsprechen den Erwartungen und sind in guter Übereinstimmung mit der von Frey[78,79] gefundenen Erhöhung der Aktivierungsenergie der Umlagerung von 127 im Vergleich zu 128.



127 128

Die Ursache dieser Erhöhung der Aktivierungsenergie wird einsichtig, wenn man bedenkt, daß zur Bildung von Cyclopentenen eine cis-Konfiguration des intermediären Diradikals 129 erforderlich ist.



111 129 123

Diese cisoide Konformation kann jedoch nur erreicht werden, wenn beim Bindungsbruch die Methylgruppe sich in einer sterisch ungünstigen Lage über dem Ring befindet.
Unterstellt man, daß auch in 111 die Destabilisierung des Grundzustandes ca. 14 kcal/mol ausmacht, so ergibt sich ein Substituenteneffekt von ΔE_a = 11 kcal/mol für die Bildung von 123 in Übereinstimmung mit den Erwartungen.

Im Vergleich zum Difluorvinylcyclopropan 1o1 beträgt der Unterschied in der Aktivierungsenergie zwischen dem Bruch der distalen Bindung 1 (Bildung von 123) und dem Bruch der vicinalen Bindung 2 (Bildung von 124) jetzt 1,1 kcal/mol gegenüber 3,6 kcal/mol bei 1o1.
Dies bedeutet, daß die Übergangszustände der Bildung von 123 und 124 auf der Reaktionskoordinate näher zusammen liegen und demonstriert erneut, daß Substituenteneffekte reaktionsspezifische Größen sind.

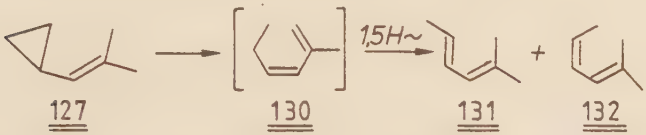
Eine mögliche Erklärung für den für 123 bzw. 124 gefundenen Wert des Substituenteneffektes wäre ein durch die unterschiedlichen Bindungslängen in 111 bedingter unterschiedlicher "sterischer Druck" der Methylgruppe auf die Ringkohlenstoffe 2 und 3 im Übergangszustand, der zu einer Verringerung der Bindungslängenasymmetrie und damit zu der beobachteten Annäherung der Aktivierungsenergie führen sollte.

Interessant ist der Mechanismus der Bildung von 125, für den aufgrund der niedrigen Aktivierungsparameter ein konzertierter Verlauf möglich erscheint.

111 125

Über eine solche von uns vorgeschlagene Homodienyl-Wasserstoff-Verschiebung "2.Art" ist bisher nicht berichtet worden, doch könnten die von Frey[78] bei der Thermolyse von 127 gefundenen cis- und trans-2-Methylhexa-2,4-diene 131 und 132 durchaus durch eine bei diesen hohen Temperaturen sehr schnelle 1,5-Wasser-

stoff-Verschiebung aus dem Homodienyl-Wasserstoff-Verschiebungsprodukt 130 entstanden sein.



127 130 131 132

Die Bildung von cis-Piperylen (126) schließlich ist ein weiteres Beispiel für die glatt verlaufenden Difluorcarben-Abspaltungen aus Difluorcyclopropanen[80].

Das in Abbildung 15 angegebene Enthalpieprofil der Abspaltung von Difluorcarben zeigt für die Addition von Difluorcarben an cis-Piperylen eine Aktivierungs-

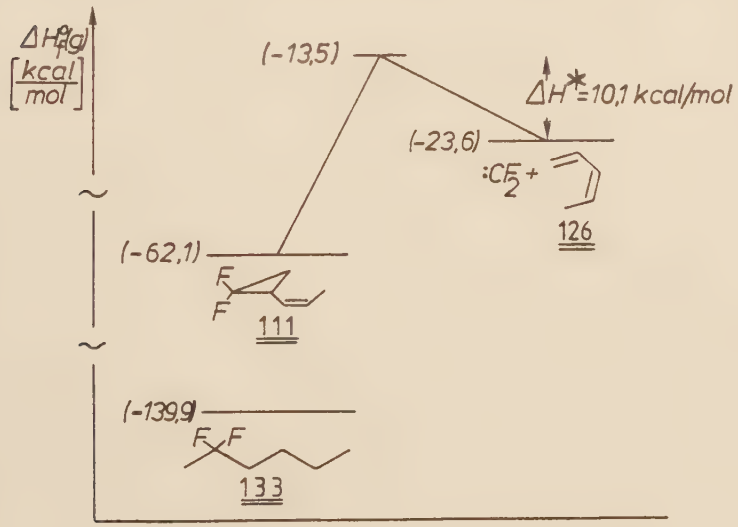


Abb. 15: Enthalpieprofil der Abspaltung von Difluorcarben aus 111 [a]

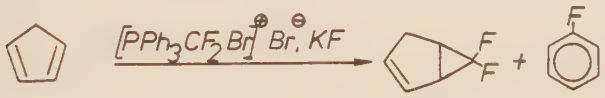
a) ΔH_f^o(133) aus Gruppeninkrementen [81]
ΔH_f^o(111) aus der Hydrierwärme von trans-Prop-1-enyl-2,2-difluor-cyclopropan[82] + cis-Korrektur
$\Delta H_f^o(:CF_2)$ = -43,0 kcal/mol [83]

enthalpie von ca. 1o kcal/mol. Diese Größe stimmt zwar gut mit Abschätzungen von Benson[52] und einem von russischen Autoren[84] experimentell bestimmten Wert für die Difluorcarben-Addition an Cyclopentadien überein, doch sollte der Wert dieser Aussage nicht überschätzt werden. Die großen Fehler, mit denen Bildungsenthalpien von Fluorverbindungen gewöhnlich behaftet sind (siehe Kapitel 18), lassen eine gebührende Skepsis ratsam erscheinen.

17. Kinetik der thermischen Umlagerung von 6.6-Difluorbicyclo[3.1.o]hex-2-en (122)

Zum Abschluß unserer Untersuchungen über Difluorvinylcyclopropane soll nun noch ein System vorgestellt werden, bei dem auf der einen Seite der ganze Reiz dieser Chemie, auf der anderen Seite aber auch die großen Schwierigkeiten, die durch die katalytischen Folgereaktionen verursacht werden, zum Ausdruck kommen.

Dieses System ist das 6,6-Difluorbicyclo[3.1.o]hex-2-en (122), welches durch Addition von $:CF_2$ an Cyclopentadien nach der Methode von Burton[60] synthetisiert werden kann.[72]



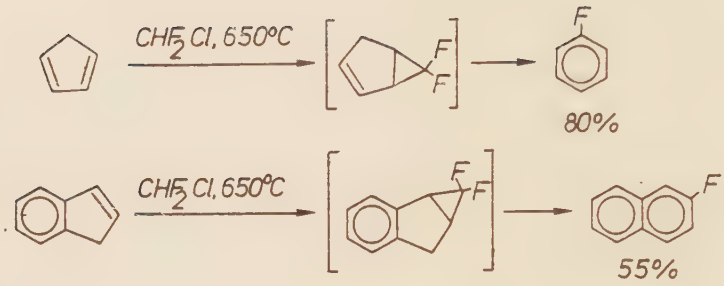
122

Die spektroskopischen Eigenschaften von 122 sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Weiterhin entstehen bei dieser Reaktion 3o-4o% Fluorbenzol, über dessen Bildungsmechanismus keine Aussagen gemacht werden können.

Die Entstehung von Fluorbenzol bei der Addition von Difluorcarben an Cyclopentadien ist bei höheren Temperaturen schon in der Literatur beschrieben worden.

So erhielten russische Autoren[85] beim Durchleiten geeigneter Difluorcarben-Vorstufen (CHF_2Cl, $CF_2{=}CF_2$) zusammen mit Cyclopentadien bzw. Inden durch ein auf 55o-67o°C erhitztes Rohr hohe Ausbeuten an Fluorbenzol bzw. 2-Fluor-naphthalin.



Die Gasphasenthermolyse von 122 unter Kinetikbedingungen bei 135°C zeigte neben Fluorbenzol einwandfrei und reproduzierbar die Bildung zweier weiterer Produkte, von denen das eine bis maximal 2o% der Produkte ausmachte, während das zweite stets unter ca. 6% blieb.
Beide unbekannten Produkte reagierten bei längeren Thermolysezeiten zu Fluorbenzol ab.

Zur spektroskopischen Charakterisierung der unbekannten Verbindungen wurden 1ooµl 122 mit 2ooµl C_6D_6 in der Gasphase 15 Min. bei 135°C thermolysiert. Von dieser Probe wurde das in Abbildung 16 (S.75) abgebildete ^{1}H-NMR Spektrum erhalten.
Eine präparative Auftrennung scheiterte an der geringen Konzentration der Substrate.

Versuche, eine größere Menge von 122 (2oo-5ooµl) zu thermolysieren, führten stets nur zu Fluorbenzol. Zusatz von Triethylamin und der Einbau eines mit festem KOH gefüllten Röhrchens zur Bindung des Fluorwasserstoffs brachten ebenfalls keinen Erfolg.

Flowthermolysen mit verschiedenen Füllmaterialien (Quarzsplitter, MgO) und eine Lösungsthermolyse lieferten ebenso nur Fluorbenzol.

Auch scheiterten spätere Bemühungen, das Ergebnis des 1ooµl-Versuchs zu reproduzieren.
Im analytischen Maßstab waren dagegen alle Versuche einwandfrei reproduzierbar.

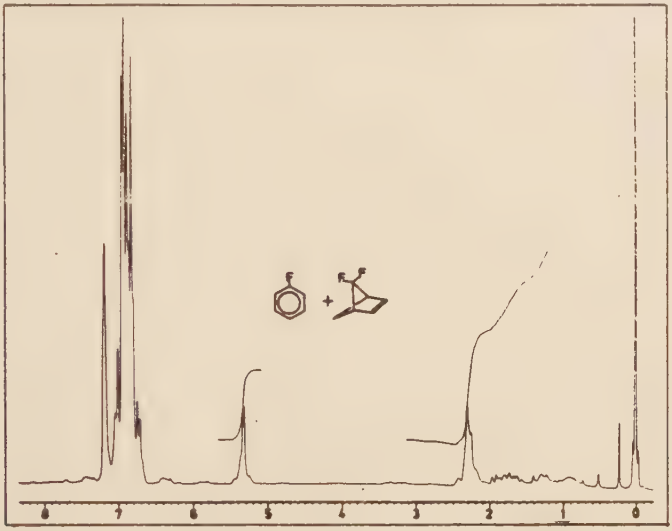


Abb. 16: 8o MHz ^{1}H-NMR Spektrum der Thermolyseprodukte von 122 (in C_6D_6)

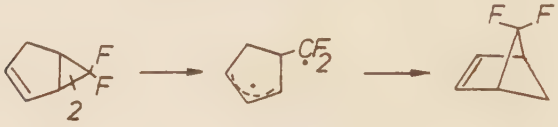
Das abgebildete ^{1}H-NMR Spektrum läßt für das Hauptprodukt (neben Fluorbenzol) die Struktur des 5,5-Difluorbicyclo[2.1.1]hex-2-ens (134) wahrscheinlich werden.

122 134

Die beiden Signalgruppen bei 2,3 ppm (δ) und 5,35 ppm im Verhältnis 1:1 deuten auf die Brücken- bzw. Brükkenkopf-Protonen von 134 hin. Unglücklicherweise fallen die olefinischen Protonen von 134 mit den Signalen

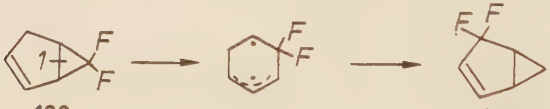
des Fluorbenzols zusammen, so daß diese dritte Signalgruppe nicht erkennbar ist. Eine solche tiefe Lage der olefinischen Protonen von 134 wird wahrscheinlich gemacht durch die ebenfalls bei sehr tiefem Feld auftretenden Signale des Bicyclo[2.2.1]hex-2-ens[86] (δ=6,62 ppm).

Ausgehend von 122 könnte dieses Produkt (134) durch den Bruch der Bindung 2 erklärt werden.



122 134

Das andere Produkt, welches spektroskopisch nicht identifiziert werden konnte, wäre dann möglicherweise das Produkt der Öffnung der Bindung 1 in 122.



122 135

Ein kleiner Hinsweis auf die vermutete Struktur 135 ergibt sich aus der wesentlich längeren Retentionszeit von 135 im Vergleich zu seinen Isomeren, was bei allen unter ähnlichen GC-Bedingungen untersuchten allylischen Difluoriden der Fall war.

Über die Kanäle, die zur Bildung des Fluorbenzols führen, können keine Aussagen gemacht werden. Wegen der bekannten Empfindlichkeit allylischer Difluoride kann vermutet werden, daß die Bildung von Fluorbenzol aus 135 eine katalytische Reaktion ist. Inwieweit andere Wege zur Fluorbenzolbildung beitragen und ob eventuell thermische Prozesse daran beteiligt sind, kann nicht beantwortet werden.

Wie die kinetische Analyse zeigte, verlief die Abnahme von 122 im Temperaturbereich von 9o-135°C über mehr als 5 Halbwertszeiten gegen Toluol als Standard streng 1.Ordnung und lieferte die in Tabelle 17 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 17: Geschwindigkeitskonstanten für die Abnahme von 122

T(°C)	89,3o	1o3,45	114,72	126,39	135,16
$k \cdot 1o^5 s$	o,7559	3,649	11,69	37,55	87,44

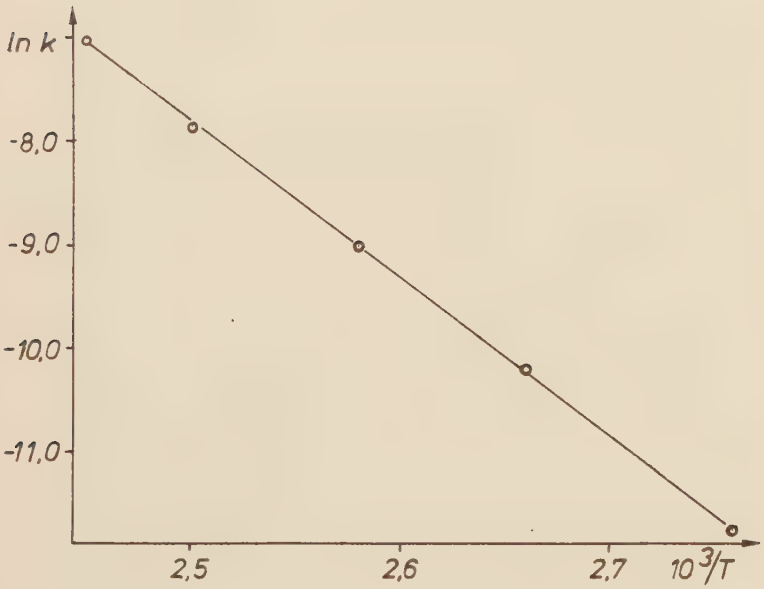


Abb. 17: Arrhenius-Diagramm der Abnahme von 122

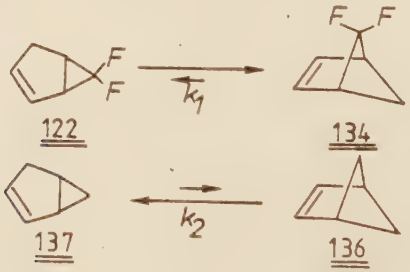
Die Werte der Tabelle 17 (S.77) lassen sich befriedigend durch folgende Arrhenius-Gleichung beschreiben.

$$k = 1{,}64 \cdot 10^{13} \exp\left[\frac{-30{,}42}{RT} \text{ kcal/mol}\right] s^{-1}$$

Die bei den einzelnen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit gemessenen Konzentrationen sind im experimentellen Teil angegeben.
Versuche, den zeitabhängigen Verlauf der zwei unbekannten Produkte zu simulieren, führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen.

Dennoch lassen sich einige interessante Aussagen machen.

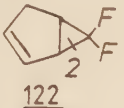
Zunächst ist die Bildung des als 5,5-Difluorbicyclo [2.1.1]hex-2-en (134) angesprochenen Produktes bemerkenswert, da der Kohlenwasserstoff 136 sich gerade in umgekehrter Richtung umlagert.[87]



Die Fluorsubstitution bewirkt augenscheinlich eine Anhebung des Grundzustandes von 122, so daß nunmehr die Gleichgewichtslage (122 ⇌ 134) im Vergleich zu (137 ⇌ 136) umgepolt wird.
Die Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion k_1 und k_2 bleiben dabei nahezu unverändert.
($k_1 = 1{,}38 \cdot 10^{-4} s^{-1}$, $k_2 = 1{,}13 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ bei 156,4°C)

Ein anderer Aspekt der Umlagerung von 122 ist der Unterschied in der Aktivierungsenergie beim Bruch der Bindungen 1 und 2, dem das ursprüngliche Interesse an der Untersuchung von 122 galt.

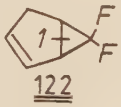
Hierbei fällt die im Vergleich zum Kohlenwasserstoff 137 enorme Absenkung der Aktivierungsenergie für den Bruch der vicinalen Bindung 2 ins Auge.



122 ⟶ $E_a < 35$ kcal/mol

137 ⟶ $E_a \sim 50$ kcal/mol [88]

Nimmt man für den Bruch der Bindung 2 im Kohlenwasserstoff 137 eine Aktivierungsenergie von ca. 50 kcal/mol an[88], so ist der beobachtete Substituenteneffekt größer als 15 kcal/mol!
Dieser Wert übersteigt nicht nur die aus den bisher gemessenen Hydrierwärmen von Difluorvinylcyclopropanen erhaltenen Werte für die Destabilisierung des Grundzustandes (ca. 14 kcal/mol), sondern ist auch größer als der Substituenteneffekt für den Bruch der distalen Bindung 1, für den ein Wert von $\Delta E_a < 13$ kcal/mol angenommen werden kann.[89]

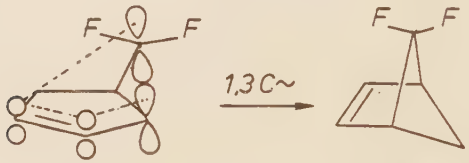


122 ⟶ $E_a \geq 30{,}5$ kcal/mol

137 ⟶ $E_a \sim 43$ kcal/mol [89]

Diese Beobachtung ist mit einem zweistufigen Reaktionsverlauf für die Umlagerung 122→134 nicht zu vereinbaren, da dann die Öffnung der kürzeren Bindung einen späteren Übergangszustand aufweisen sollte als die Öffnung der längeren Bindung.

Eine mögliche Erklärung wäre demnach die Annahme eines konzertierten Verlaufs für die Bildung von 134.



122 134

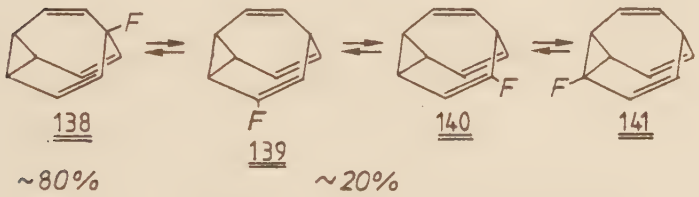
Diese Annahme wird gestützt durch die Befunde bei der analogen, in umgekehrter Richtung verlaufenden Reaktion des Kohlenwasserstoffs, für die Roth[9o] einen konzertierten Mechanismus wahrscheinlich machen konnte.

Eine mögliche Absicherung dieses Befundes hätte durch eine Hydrierwärmemessung von 122 erfolgen können. Leider war eine solche Messung nicht möglich, da die Hydrierung nicht einheitlich verlief.

18. Der Einfluß von Fluor auf olefinische Doppelbindungen

Der enorme Effekt von Fluorsubstituenten auf den Grundzustand von Cyclopropanen veranlaßte uns wegen der bekannten Analogien von Dreiringen und Olefinen auch den Einfluß von Fluor auf die olefinische Doppelbindung durch Bestimmung der Hydrierwärmen einiger Fluorolefine zu untersuchen.

Die bereits zitierte Arbeit von Oth[68] über Fluorbullvalen zeigt, daß bei -60°C der Fluorsubstituent die Struktur 138 gegenüber den Strukturen 139 und 140 bevorzugt.



138 ~80% 139 ~20% 140 141

Die Struktur 141 wird dabei aus bekannten Gründen nicht direkt beobachtet.

Widersprüche zu dieser Bevorzugung der allylischen Position eines Fluorsubstituenten ergeben sich aus Untersuchungen von Abell und Adolf[91] bzw. Dolbier[92]. Die jodkatalysierte Reaktion 3-Fluorpropen (142) ⇌ 1-Fluorpropen (143) führt zu einer deutlichen Bevorzugung des 1-Fluorpropens 143.

$$\underset{\underline{142}}{FCH_2CH{=}CH_2} \rightleftharpoons \underset{\underline{143}}{FCH{=}CHCH_3}$$

430 °C:	10,7%	89,3%
330 °C:	8,2%	91,8%

Bei dem ebenfalls von Dolbier[92] untersuchten Difluorpropen-Gleichgewicht 144 ⇌ 145 überwiegt dagegen bei 400°C eindeutig das 3,3-Difluorpropen 144.

$$\underset{\underline{144}}{F_2CHCH{=}CH_2} \overset{400°C}{\rightleftharpoons} \underset{\underline{145}}{F_2C{=}CHCH_3}$$

84,8% 15,2%

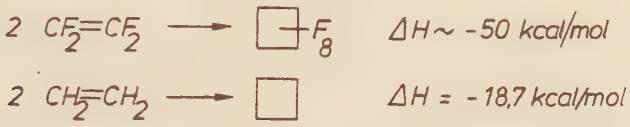
Weitere Hinweise auf den Einfluß von Fluor auf Doppelbindungen ergeben sich aus den von Rodgers[93] angegebenen Werten für die π-Bindungsenergien von 1,1-Difluorethylen und Tetrafluorethylen im Vergleich zu Ethylen[94].
Die π-Bindungsenergien wurden dabei aus den kinetischen Daten der Addition von Brom an 1,1-Difluorethylen bzw. der Umsetzung von Pentafluorjodethan mit Jodwasserstoff abgeleitet.

Tabelle 18: π-Bindungsenergien von Fluorolefinen im Vergleich zum Ethylen

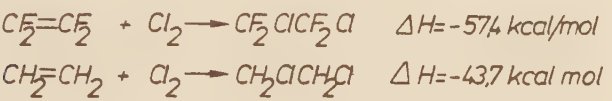
	π-BE ($\frac{kcal}{mol}$)
$CH_2{=}CH_2$	59,0
$CF_2{=}CH_2$	62,5
$CF_2{=}CF_2$	52,5

Danach ist die Doppelbindung im 1,1-Difluorethylen etwas stärker als im Ethylen, während das Tetrafluorethylen eine labilere Doppelbindung aufweist.

Beim Tetrafluorethylen ist diese Labilität der Doppelbindung allgemein als Ausdruck einer Destabilisierung des Grundzustandes im Vergleich zum Ethylen etabliert.
So ist die Reaktionsenthalpie für die Dimerisierung von Tetrafluorethylen im Vergleich zur hypothetischen Cyclobutanbildung aus Ethylen um ca. 32 kcal/mol grösser, d.h. Tetrafluorethylen sollte um ca. 16 kcal/mol gegenüber Ethylen destabilisiert sein.[95)]



Weitere Reaktionswärmen für Additionen an Tetrafluorethylen bestätigen diese Destabilisierung des Grundzustandes um 14-16 kcal/mol.[96)]



Bildungsenthalpien von fluororganischen Verbindungen sind nur von relativ wenigen Substanzen bestimmt worden, und die Ergebnisse sind dabei teilweise widersprüchlich.
Eine Auswahl dieser Werte ist in Tabelle 19 (S.84) wiedergegeben.

Die Daten stammen im wesentlichen aus der Zusammenstellung von Lacher[97)](L), der das vorhandene Material 1968 den neueren Werten für $\Delta H_f^o(HF)$ und $\Delta H_f^o(CF_4)$ anpaßte. Abweichende Werte in den Standardwerken von Cox/Pilcher[46)](CP) und Pedley/Rylance[98](PR) sind ebenfalls aufgeführt.

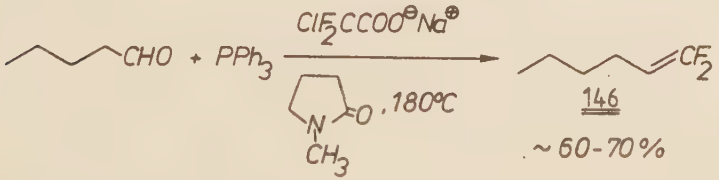
Tabelle 19: Bildungsenthalpien von einfachen Fluorkohlenwasserstoffen

	$H_f^o(g)(\frac{kcal}{mol})$	Lit.
CH_2F_2	-1o8,2±o,2	L,99
CHF_3	-166,7±o,7	L,99
	-166,9±o,3	PR
CH_3CH_2F	- 62,9	48
$CH_3CH_2CH_2F$	- 67,o±1	L,1oo
	- 68,3±o,5	PR
	- 67,6±o,6	CP
CH_3CHFCH_3	- 69,1±1	L,1oo
	- 7o,1±o,4	PR
	- 69,4±o,4	CP
CH_3CHF_2	-118,o±1	L,1o1
	-118,7±2	PR
	-119,7	48
CH_3CF_3	-178,2±o,4	L,1o2
CHF_2CH_2F	-158,9±1,o	L,1oo
	-167,7±4 (!)	CP
	-178,8±2 (!)	PR
$CH_2=CHF$	- 33,2±o,4	PR
$CH_2=CF_2$	- 8o,o±o,8	L,1o1
	- 92,5±2,4	L,1o2
	- 8o,5±1,o	CP
$CHF=CF_2$	-118,5±o,7	L,1o1
	-117,2±2,o	PR
$CF_2=CF_2$	-157,2±1,1	L,1o1
	-157,6±o,5	L,1o1
	-157,8±o,4	PR
	-157,9±o,8	CP
$CH_2=CHCF_3$	-146,8±1,6	PR

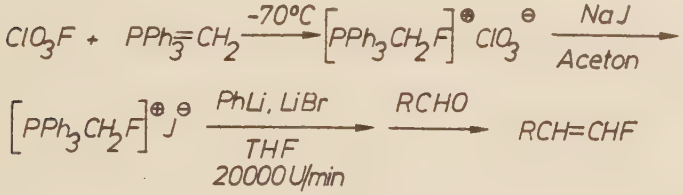
Um die benötigten quantitativen Aussagen zu ermöglichen, sollten die Hydrierwärmen einiger fluorsubstituierter 1-Hexene bestimmt werden.

Ein präparativer Zugang zu 1,1-Difluor-1-olefinen stellt die Umsetzung eines Aldehyds mit Natrium-difluorchloracetat in Gegenwart von Triphenylphosphin bei hohen Temperaturen dar.[103]

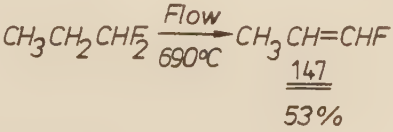
Analog der in der Literatur beschriebenen Synthese von 1,1-Difluor-hept-1-en[104] wurde das 1,1-Difluor-hex-1-en (146) nach dieser Methode in guter Ausbeute erhalten.



Die Synthese von 1-Fluor-1-Olefinen läßt sich nach Schlosser[105] in einer mehrstufigen Wittig-Reaktion erreichen.



Ein anderer Weg ist die von Haszeldine[106] beschriebene Flow-Thermolyse von 1,1-Difluoralkanen, die das 1-Fluor-prop-1-en (147) in 53% iger Ausbeute lieferte.



Da das für die Synthese von 1-Fluor-hex-1-enen benötigte 1,1-Difluor-hexan (148) durch Hydrierung des gut zugänglichen 1,1-Difluor-hex-1-ens (146) erhalten werden konnte, entschieden wir uns für den zweiten Weg.

146 148

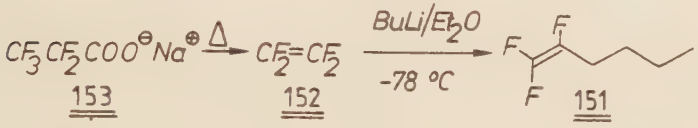
Die Pyrolyse von 148 wurde in einem Flow-System bei 800°C mit Quarzsplitter als Füllkörper durchgeführt, doch dominierten bei diesen Bedingungen Crack- und Polymerisationsreaktionen, so daß die Gesamtausbeute an 1-Fluor-hex-1-enen unter ca. 10% blieb. Eine Analyse des Rohgemisches zeigte, daß das anfallende 1-Fluor-hex-1-en als cis/trans Gemisch 149/150 im Verhältnis von ca. 2:1 gebildet wurde.

149 150

Da die Anwesenheit von Metallfluoriden wie FeF_3, AlF_3 oder MgF_2 die Fluorwasserstoff-Abspaltung katalysieren[107], wurden die Quarzsplitter gegen MgO-Scherben ausgetauscht, was in der Tat zu einer Absenkung der erforderlichen Pyrolysetemperatur (720°C) und einer Ausbeutesteigerung auf ca. 20% führte.

Erhebliche Substanzverluste mußten bei der Reinigung der für die Hydrierwärmemessungen eingesetzten Isomere 149 sowie 150 in Kauf genommen werden. Aus ca. 15g 1,1-Difluor-hexan (148) wurden schließlich 180µl reines 149 und 140µl reines 150 erhalten.

Einfacher gestaltete sich die Synthese des 1,1,2-Trifluor-hex-1-ens (151), das nach der Methode von Dixon[108] durch Umsetzen von Tetrafluorethylen (152) mit n-Butyllithium in Ether bei -78°C in ca. 40% iger Ausbeute erhalten werden konnte. Das benötigte Tetrafluorethylen wurde dabei durch Pyrolyse des Natriumperfluorpropionats (153) gewonnen.[109]



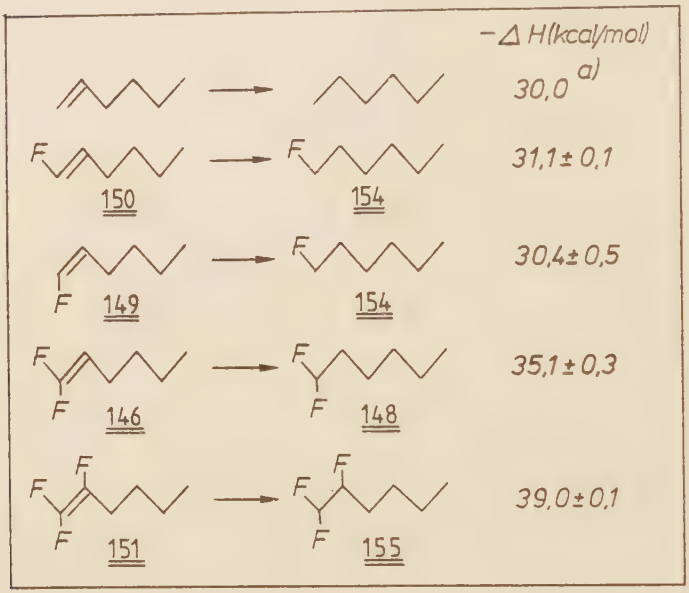
153 152 151

Die spektroskopischen Eigenschaften der für die Hydrierwärmemessungen eingesetzten Fluorolefine 146, 149, 150 und 151 sowie der hydrierten Produkte 148, 154 und 155 (Tabelle 20, S.88) sind im experimentellen Teil aufgeführt und stehen mit den angegebenen Strukturen in Einklang.

Die Hydrierwärmen wurden von Lennartz in Isooctan bei 25°C bestimmt und sind in der Tabelle 20 (S.88) zusammengefaßt.
Alle Werte wurden um die Differenz der 1. Lösungswärmen $\Delta\Delta H^{i}_{L,\infty}$ (148-146) = 0,6 - 0,1 = 0,5 kcal/mol [110] korrigiert.

Zum Vergleich sind die aus den Bildungsenthalpien der Tabelle 19 (S.84) errechneten Hydrierwärmen von Fluorethylenen in der anschließenden Tabelle 21 (S.88) mit aufgeführt.

Tabelle 2o: Hydrierwärmen von fluorsubstituierten Hex-1-enen in Isooctan bei 25°C



a) Differenz der Bildungsenthalpien von Hex-1-en und n-Hexan[46)]

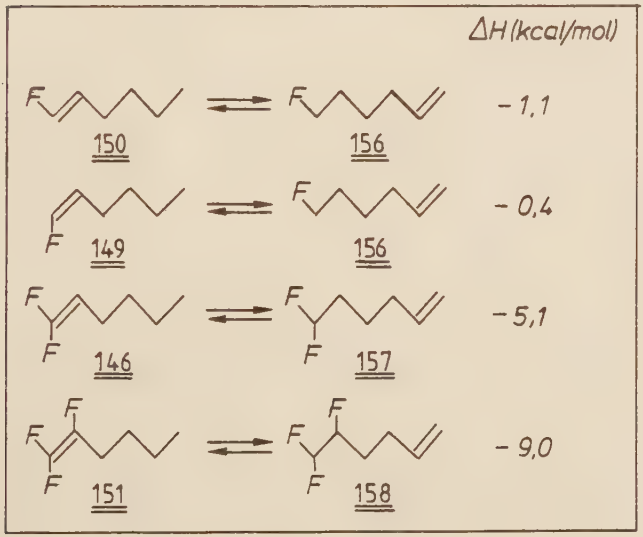
Tabelle 21: Errechnete Hydrierwärmen von Fluorethylenen (In Klammern: Bildungsenthalpien in kcal/mol)

		$-\Delta H$ ($\frac{kcal}{mol}$)
$CH_2=CH_2$ (12,5)	CH_3CH_3 (-2o,2)	32,7±o,3
$CH_2=CHF$ (-33,2)	CH_3CH_2F (-62,9)	29,7± ?
$CH_2=CF_2$ (-8o,o)	CH_3CHF_2 (-118,o)	38,o±2
$CHF=CF_2$ (-118,5)	CH_2FCHF_2 (-158,9)	4o,4±2
$CF_2=CF_2$ (-157,8)	CHF_2CHF_2 (-2o4,4)[81)]	46,6

Um die Daten der Tabelle 2o (S.88) für die folgende Diskussion transparenter zu machen und einen direkten Vergleich mit den zuvor angegebenen Gleichgewichtslagen der Fluor- und Difluor-propene zu ermöglichen, sind in der folgenden Tabelle 22 die Reaktionsenthalpien der zu diesem Zweck nützlichen hypothetischen Gleichgewichtsreaktionen 15o⇌156, 149⇌156, 146⇌157 und 151⇌158 angegeben. Dabei wurde für die Hydrierwärmen der Olefine 156, 157 und 158 der Wert für Hex-1-en (3o,o kcal/mol) angenommen, was sicherlich nicht unvernünftig ist.

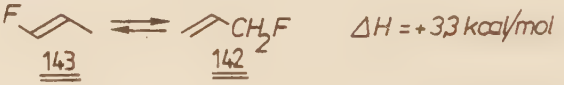
Diese Reaktionswärmen sind ein unmittelbares Maß für die Stabilisierung (ΔH>o) bzw. Destabilisierung (ΔH<o) von Fluorolefinen.

Tabelle 22: Reaktionswärmen der hypothetischen Umlagerungen von Fluorolefinen



Danach bewirkt Fluor im trans-1-Fluorhex-1-en (150) eine Destabilisierung der Doppelbindung von ca. 1 kcal/mol, die bei der cis-Verbindung 149 durch eine energetisch günstige Wechselwirkung kompensiert wird. Die Erscheinung, daß die cis-Verbindung stabiler ist als die trans-Verbindung ist bei Halogenolefinen der Normalfall.[46)]

Die Beobachtung, daß Monofluorsubstitution ein Olefin destabilisiert, scheint im Widerspruch zum Fluorpropen-Gleichgewicht 143⇌142 zu stehen, bei dem der Unterschied zwischen 142 und 143 3,3 kcal/mol zugunsten des 1-Fluorpropens beträgt.



143 142

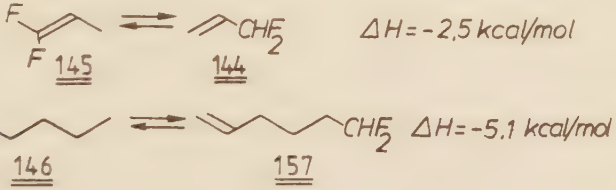
Dieser Widerspruch löst sich nur dann auf, wenn man für einen Fluorsubstituenten in Allylposition eine Destabilisierung von ca. 4 kcal/mol annimmt. Hinweise hierfür ergeben sich aus jüngsten Versuchen von Dolbier[92)], der beobachtete, daß das 3-Fluorhexa-1,5-dien (159) wesentlich schneller HF abspaltet als das 3,3-Difluorhexa-1,5-dien (160).

159 160

Da keine Hydrierwärme eines Monofluorallyl-Systems bestimmt wurde, muß eine endgültige Klärung offenbleiben.

Für das 1,1-Difluor-1-hexen (146) zeigt die Reaktionswärme der Reaktion 146⇌147 von ΔH = - 5,1 kcal/mol eine Destabilisierung der Doppelbindung.

Vergleicht man diese Destabilisierung von ca. 5 kcal/mol mit der Lage des Difluor-propen-Gleichgewichtes 145⇌144 (ΔH = -2,5 kcal/mol), so muß auch hier eine Destabilisierung durch Difluorsubstituenten in Allylposition für 144 von ca. 2,5 kcal/mol angenommen werden.



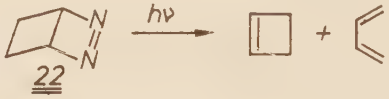
Dieser Wert von ca. 2,5 kcal/mol stimmt sehr gut überein mit der Differenz der Hydrierwärmen von 3,3-Difluor-cyclopenten (ΔH = 29,o kcal/mol) und Cyclopenten (ΔH = 26,8 kcal/mol). (S.58/59)

Beim 1,1,2-Trifluor-hex-1-en (151) ist der destabilisierende Effekt des Fluors auf die Doppelbindung wie erwartet stärker ausgeprägt. Die gefundenen 9,o kcal/mol für die Differenz der Hydrierwärmen von 151 und Hex-1-en deuten dabei auf eine konstante Zunahme von 4-5 kcal/mol pro Fluoratom für die Destabilisierung.

Eine Extrapolation auf das Tetrafluorethylen würde damit eine Destabilisierung von rund 14 kcal/mol ergeben.
Dieser Wert stimmt in Anbetracht der Fehlergrenzen sehr gut mit der beobachteten Änderung der Reaktionsenthalpie der Chlorierung von Tetrafluorethylen im Vergleich zum Ethylen (S.83) (ΔΔH = 13,7 kcal/mol) überein.

19. Zusammenfassung

Die Photolyse von 2,3-Diazabicyclo[2.2.o]hex-2-en (22) führte zur nahezu druckunabhängigen Bildung von Cyclobuten und Butadien, woraus gefolgert wird, daß das Butadien zum weitaus überwiegenden Teil nicht einer Folgereaktion von schwingungsangeregtem Cyclobuten entspringt, sondern direkt aus der Diazaverbindung 22 entstammt.



22

Die Übertragung der Vorstellungen von Bauer zum Ablauf konzertierter Prozesse auf die Ringöffnung von Difluorcyclopropanen führt zu einem Widerspruch zum Prinzip der mikroskopischen Reversibilität, der jedoch experimentell nicht überprüft werden konnte.

Eine Analyse des Substituenteneffektes von Fluor auf den Dreiring wurde mit Hilfe einer Kombination von kinetischen Messungen und Hydrierwärmebestimmungen durchgeführt.

Aus Hydrierwärmemessungen wurde eine Destabilisierung des Grundzustandes von Difluorvinylcyclopropanen von ca. 14 kcal/mol abgeleitet.

Durch Vergleich der konzertierten Umlagerung des cis-2-Methyl-3,3-difluor-vinylcyclopropans (109) mit der zweistufigen Umlagerung des 2,2-Difluor-vinylcyclopropans (101) wurde gezeigt, daß der Substituenteneffekt bei gleicher Destabilisierung des Grundzustandes von ca. 14 kcal/mol von der Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate abhängt.

Hieraus wurde verallgemeinert, daß eine Reaktion mit einem frühen Übergangszustand einen kleinen Substituenteneffekt hat, während eine Reaktion mit einem späten Übergangszustand einen großen Substituenteneffekt aufweisen sollte.

Im Sinne dieser Interpretation wurde auch eine Erklärung für die bisher unverstandene Beobachtung gegeben, daß der Bruch der distalen und vicinalen Bindung von Difluorcyclopropanen unterschiedliche Aktivierungsenergien besitzt.

Die gewonnene Erkenntnis, daß sich der Fluorsubstituenteneffekt bei Cyclopropanen als Sonde für die Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate anwenden läßt, wurde am Beispiel der Umlagerung des cis-Propenyl-2,2-difluor-cyclopropans (111) bestätigt.

Weiterhin wurde durch Bestimmung der Hydrierwärmen von fluorierten Hex-1-enen gezeigt, daß auch olefinische Doppelbindungen in Abhängigkeit von der Anzahl der Fluorsubstituenten ebenso wie Dreiringe destabilisiert werden.

Während bei Olefinen ein Monofluorsubstituent praktisch keinen Einfluß auf die Hydrierwärme bewirkt, wird für jeden weiteren Substituenten ein Effekt von ca. 4,5 kcal/mol pro Fluoratom registriert.

Die kinetischen Daten der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Umlagerungen sind in der Tabelle 23 zusammengefaßt, die von Lennartz bestimmten Hydrierwärmen in der Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 23: Aktivierungsparameter der in dieser Arbeit gemessenen Umlagerungen

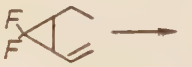
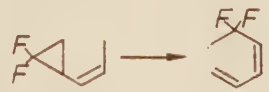
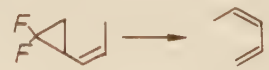
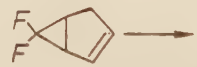
	E_a(kcal/mol)	$A(s^{-1})$
	25,0±0,2	$(8,9\pm0,3)\cdot10^{10}$
	24,9±0,2	$(7,4\pm0,2)\cdot10^{10}$
	26,7±0,2	$(3,9\pm0,1)\cdot10^{10}$
	38,0±0,4	$(5,4\pm0,3)\cdot10^{12}$
	37,9±0,4	$(4,7\pm0,3)\cdot10^{12}$
	41,5±0,4	$(5,7\pm0,4)\cdot10^{12}$
	24,9±0,1	$(6,5\pm0,8)\cdot10^{10}$
	44,3±0,2	$(8,8\pm1,8)\cdot10^{12}$
	45,4±0,1	$(4,0\pm0,5)\cdot10^{12}$
	41,7±0,3	$(5,3\pm1,6)\cdot10^{11}$
	49,7±0,9	$(2,4\pm1,9)\cdot10^{14}$
	30,4±0,3	$(1,6\pm0,2)\cdot10^{13}$

Tabelle 24: Hydrierwärmen zur Bestimmung des Fluorsubstituenteneinflusses auf Vinylcyclopropane und Olefine

	- ΔH (kcal/mol)
	65,5±0,2
	79,7±0,2
	64,5±0,1
	76,6±0,1
	29,0±0,1
	30,4±0,5
	31,1±0,1
	35,1±0,3
	39,0±0,1

2o. Beschreibung der Versuche

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen wurden mit den folgenden Geräten aufgenommen:

^{1}H-NMR Spektren: Hochauflösungs-Kernresonanzspektrometer
Varian A-6oD
Varian T-6o
Varian E-36o
Bruker WP-8o

^{19}F-NMR Spektren: Bruker WP-8o
Bruker HX-6o

IR-Spektren: Perkin-Elmer Infrarot-Gitter-Spektrometer PE 325
Perkin-Elmer PE 681

Massenspektren: Varian CH-5 MAT

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

Perkin-Elmer Fraktometer F7, F2o und F22
Hewlett-Packard 575o Research Chromatograph
Intersmat GC 12o FB

Die quantitativen Auswertungen der Gaschromatogramme erfolgten mit den Integratoren:

Autolab 63oo Digital-Integrator
Perkin-Elmer M-2 Calculating Integrator
Spectra Physics Minigrator

Die präparativen Trennungen erfolgten mit dem Gaschromatographen Varian Aerograph 9o P.

Die jeweils benutzten Säulen und GC-Bedingungen sind im Text angegeben.
Als Trägergas diente Helium.

Die angegebenen Retentionszeiten (t_R) enthalten keine Totzeitkorrektur.

Bei der Beschreibung der NMR Spektren werden folgende Abkürzungen benutzt:
s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, m = Multiplett, J = Kopplungskonstante

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Herrn Dr. H.-W. Lennartz danke ich für die Messungen der Hydrierwärmen.

Herrn Dr. Müller danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Den Herren Döring, Hartmann und Körner sei für die Aufnahmen der Fourier-Transform NMR Spektren gedankt.

Herrn Behle danke ich für die Aufnahme einiger ^{19}F NMR Spektren.

Herrn Ing.-grad. R. Breuckmann sei für seine Hilfe bei gaschromatographischen Arbeiten sowie für die Aufnahme einiger IR-Spektren mit dem PE 681 gedankt.

Herrn J.Jäger danke ich für die Photographien der abgebildeten Spektren.

Herrn A. Drobny danke ich für die Synthese des als Vergleichssubstanz benötigten Vinylcyclopropans und des cis-2-Methyl-vinylcyclopropans. Auch sei ihm für seine Hilfe bei der Synthese von cis-Hexa-1,3-dien und cis-2,2-Difluor-3-methyl-vinylcyclopropan gedankt.

Herrn Th. Maciej danke ich für die Durchführung der Umsetzungen mit Schwefeltetrafluorid.

Für Diskussionen und Anregungen danke ich Herrn Priv. Doz. Dr. G. Erker, Herrn Dr. M. Bartmann, Herrn Dr. P. Hörstermann, Herrn Dr. H.-W. Lennartz, Herrn Dr. H. Meier, Herrn Dipl.Chem. N. Rose und Herrn Dipl.Chem. D. Wittich.

Herrn Prof. Dr. W.R. Dolbier (Universität von Florida) sei für die Überlassung von Manuskripten vor ihrer Publikation gedankt.

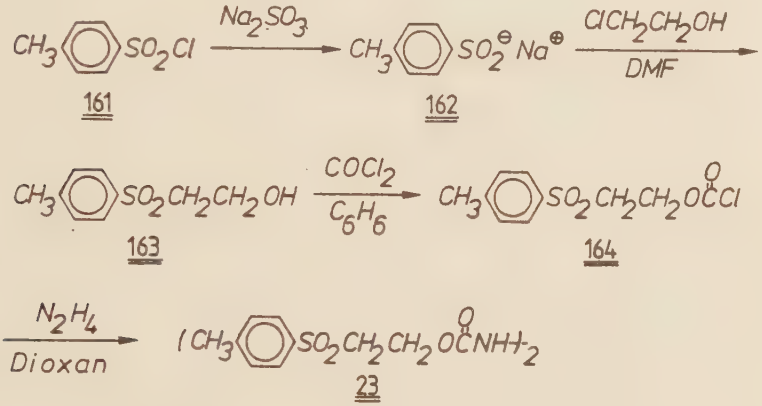
Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas danke ich für die Bereitstellung von Personal und Sachmitteln.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse sei für die Überlassung unveröffentlichter Ergebnisse gedankt.

Mein besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit gilt Herrn Prof. Dr. W.R. Roth.

Bis-1,2-(ß-Tosylethoxycarbonyl)-hydrazin (23)

Die Titelverbindung wurde nach folgendem Schema dargestellt:



a) Natrium-p-Toluolsulfinat (162)[111]

In einem 5l Becherglas wurde eine Mischung aus 600g wasserfreiem Natriumsulfit, 420g Natriumhydrogencarbonat und 2,4l Wasser unter Rühren auf ca. 75°C erhitzt.
Bei dieser Temperatur wurden unter Rühren innerhalb von ca. 3 Std. in kleinen Portionen (5-10g) insgesamt 484g (2,54 mol) Tosylchlorid (161) zugegeben. Danach wurde noch eine Stunde weitergerührt.
Die heiße Lösung wurde möglichst schnell filtriert (großer Trichter) und über Nacht stehengelassen.
Der reichlich anfallende Niederschlag (ca. 600g feuchtes Produkt) wurde getrocknet und ohne weitere Behandlung für die Umsetzung mit 2-Chlorethanol eingesetzt. (Ausbeute ca. 400g ≙ 88% d.Th.)

b) 2-p-Tosyl-ethanol (163)

Nach Kader und Stirling[112] wurde in einem 2l Rundkolben eine Mischung aus 178g Natrium-p-Toluolsulfinat (162)(1 mol), 241,5g 2-Chlorethanol (3 mol) und 75oml gereinigtes[113] DMF unter Rückfluß 3 Std. erhitzt.
Die anfangs leicht gelbliche, klare Lösung trübte sich bald und ein Niederschlag von NaCl fiel aus.
Nach der Reaktion wurde das Lösungsmittel weitgehend abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen und mit 5 mal 1oo ml Wasser extrahiert. Dabei geht das Produkt in die wässrige Phase! Zwischen den Phasen bildete sich ein fester Rückstand, der abgesaugt wurde (3,2g).
Die wässrigen Phasen wurden dann mit CH_2Cl_2 extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.
Man erhielt 8og Rohprodukt, welches unter hohen Verlusten aus Ethanol umkristallisiert werden konnte.
(Fp. 52-54°C aus Ethanol)

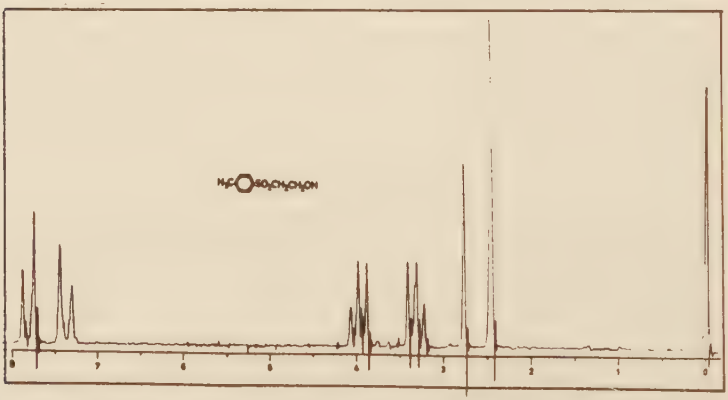


Abb. 18: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 163 (in $CDCl_3$)

c) 2-p-Tosylethyl-chloroformiat (164)[112)]

In einem gut ziehenden Abzug wurden unter Beachtung aller Sicherheitsmaßnahmen (Gasmaske!) in einem 25oml Kolben mit Trockenrohr und einem Schlauch, der direkt in den Abzug führte, 5oml Phosgen kondensiert.
Dieses Phosgen wurde vorsichtig zu einer eisgekühlten Lösung von 61g (o,3mol) 2-p-Tosylethanol (163) in 25oml abs. Benzol zugegeben und 2 Std. bei o°C gerührt.
Danach wurde die trübe Lösung ohne Kühlung noch bis zum nächsten Tag weitergerührt, wobei die Trübung verschwindet.
Die Lösungsmittel und überschüssiges Phosgen wurden im Wasserstrahlvakuum abgezogen, wobei zwei Waschflaschen mit halbkonzentrierter Kalilauge zur Bindung des Phosgens zwischen Rotationsverdampfer und Wasserstrahlpumpe geschaltet wurden.
Der Rückstand wurde mit 7oml abs. Ether versetzt und der Kolben in einen Kühlschrank gestellt.
Dabei fielen 65,5g schneeweiße Kristalle aus.
Ausbeute: 82% d.Th.

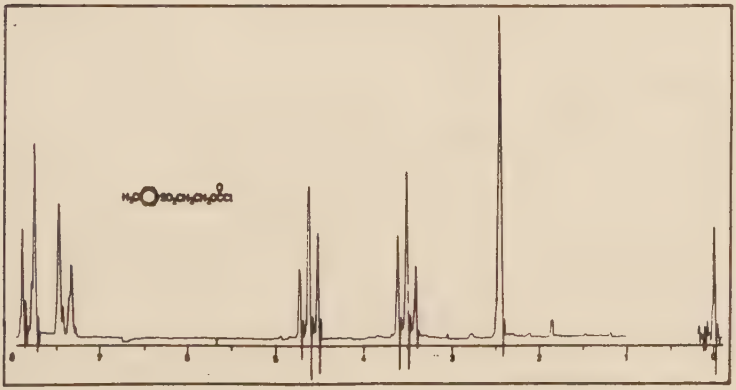


Abb. 19: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 164 ($CDCl_3$)

[illegible]

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift [illegible] wurde zu einer [illegible] mit Indikatoren eine Lösung von [illegible] g farbloses Kristallpulver in [illegible] Wasser auf [illegible] gelöst.

Zu dieser gelösten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von [illegible] g [illegible] in [illegible] Wasser so zugetropft, daß die Innentemperatur zwischen [illegible] lag.

Nachdem gemäß die Fällung der Hydroxidverbindung [illegible] beendet war, wurde gründlich und mit gleichbleibender Geschwindigkeit eine Lösung von [illegible] g Natriumcarbonat in [illegible] Wasser zugetropft. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Innentemperatur [illegible] nicht überstieg.

Nach der Fällung wurden die Proben [illegible] Stunden gerührt und noch [illegible] gehalten.

Die Fällungsreaktion wurde mit [illegible] unterbrochen und die ungelösten Phasen getrennt [illegible] durch Trocknung als [illegible] bei Zimmer aus Lösungsmitteln wurde mit Hilfe [illegible] erhalten. Der [illegible] Lösung zu einer weißen Produkt verarbeitet.

Ausbeute: [illegible] g [illegible] d.Th.

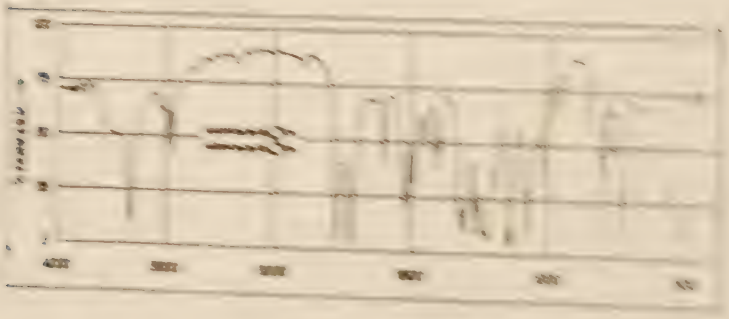


Abb. [illegible]: [illegible] von [illegible] in [illegible]

[illegible]: [illegible] [illegible]; [illegible] [illegible]
[illegible] [illegible]; [illegible] [illegible]; [illegible] [illegible]
[illegible] [illegible]; [illegible] [illegible]; [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] gekühlten Lösung von [illegible] g [illegible] in [illegible] wurden [illegible] g [illegible] und [illegible] gegeben.
Die Mischung wurde 3,5h bei [illegible]°C gerührt, anschließend [illegible] das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.
Das Rohprodukt enthielt laut 1H-NMR [illegible] Ausgangsmaterial [illegible] und [illegible] gewünschtes Produkt [illegible].

Eine Wiederholung des Versuchs mit [illegible] führte zu keiner Verbesserung des [illegible]-Spektrums.
[illegible]
[illegible]
führten zu keiner [illegible].

1H-NMR von [illegible] (aus dem [illegible]): [illegible] 7,7 ppm [illegible]; 7,3 ppm [illegible]; 4,7 ppm; 3,5 ppm; 2,4 ppm

[illegible]

Eine Lösung von 67,5g [illegible] in 45ml Benzol wurde mit dem Wasserbad auf 50°C erwärmt und dann weiteres [illegible] eingeleitet, bis die [illegible] war. ([illegible]).
Dann wurde noch auf 60-70°C erwärmt und noch etwa 30 min [illegible] eingeleitet.
Das Benzol wurde im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum mit einer Kleindestillationsapparatur destilliert. (K_{p} ~ 115-119°C)
Ausbeute: 85,1g = 91,4% d.Th.
Im Kühlschrank erstarrte das Öl zu farblosen Kristallen.

^{1}H-NMR von 25: 5,72 ppm (t,2H), 3,68 ppm (s,6H) (in CCl_4)

Dihydropyridazin-Derivat 26[115)]

Eine Mischung von 8,3g NBS und 7,7g 25 wurde in 17ooml trockenem CCl_4 3 Std. unter Rückfluß gekocht.
Die Reaktionsmischung wurde von außen mit Eiswasser gekühlt und vom ausgefallenen Succinimid durch Filtration befreit.
Das Lösungsmittel wurde im Roti abgezogen und der ölige Rückstand in 1ooml trockenem Toluol aufgenommen.
Diese Lösung wurde in einem 5ooml Kolben schnell bis zum beginnenden Rückfluß erhitzt. Dann wurden 5,5ml über $LiAlH_4$ destilliertes 2,6-Lutidin auf einmal zugegeben und 5min unter Rückfluß erhitzt. Die ausgefallenen Salze zeigen die sofortige Eliminierung von HBr an.
Nach diesen 5 min wurde die Mischung schnell gekühlt und mit 1ooml Ether versetzt. Nach Ausschütteln mit 2 mal 7oml verd. HCl (1:1o), 7o ml NaCl-Lösung und Trocknung mit $MgSO_4$ wurden die Lösungsmittel abgezogen, wobei die Temperatur nicht über ca. 3o°C steigen sollte.
Als Rückstand wurden 5,7g eines leicht bräunlichen Öls erhalten. (72% d.Th)

^{1}H-NMR (in CCl_4) (δ): 6,6oppm (m,2H); 5,53ppm (m,2H); 3,7oppm (s,6H)

Photolyse von 26

In einer konventionellen Pyrex-Photolyseapparatur wurden bei -1o°C 3,1g 26 in 1,5l trockenem Ether unter Stickstoff 15-2o Std. mit einer HPK 125W Lampe bestrahlt.
Der Umsatz wurde NMR-spektroskopisch verfolgt.
Nachdem kein Ausgangsmaterial mehr erkennbar war, wurde die Lösung vom braunen Polymerenanteil durch Filtration

befreit und der Ether abgezogen.
Der Rückstand (7oomg) bestand aus einem Gemisch von 27 und 29 im Verhältnis von ca. 2:1.
Eine kleine Probe des Rückstands (ca.5omg) wurde in Ether (5oopl) aufgenommen und bei -3o°C mehrere Tage aufbewahrt. Dabei fielen weiße Kristalle aus, die aus reinem 29 bestanden. Aus der Mutterlauge konnte 27 isoliert werden.

^{1}H-NMR von 27 ($CDCl_3$) (δ): 6,6o ppm (d,2H,J=4Hz); 5,1o ppm (d,2H,J=4Hz); 3,78 ppm (s,6H)

^{1}H-NMR von 29 ($CDCl_3$) (δ): 9,17 ppm (s,breit,1H); 6,75 ppm (m,1H); 6,27 ppm (m,1H); 6,o3 ppm (t,1H); 3,92 ppm (s,3H); 3,73 ppm (s,3H)

Addukt von 3o und Cyclobutadien

Eine Lösung von 16,3g Cyclobutadien-eisentricarbonylkomplex in 5oml Pyridin wurde unter Argon äußerst langsam innerhalb von 5 Std. unter starkem Rühren zu einer Lösung von 14og $Pb(OAc)_4$ und 16,3g Azodicarbonsäurediethylester (32) in 3ooml Pyridin getropft.
Nach beendetem Zutropfen wurde noch 3omin nachgerührt und die Mischung solange mit Essigester versetzt, bis sich zwei Phasen bildeten. Die Phasen wurden getrennt und die obere Phase wurde dann bis zur neutralen Reaktion in kleinen Portionen mit verdünnter HCl (1:1o) vom Pyridin befreit. Die untere Phase wurde mit Gemischen aus 1ooml Wasser und 1ooml Essigester solange ausgeschüttelt, bis das Volumen der Essigesterphase ca 2l betrug.
Die Essigesterphasen wurden dann mit HCl pyridinfrei gewaschen, mit $NaHCO_3$ neutralisiert und über Na_2SO_4 getrocknet.

Die Essigesterphasen wurden vereinigt und abgezogen. Der braune Rückstand (ca. 11,3g) wurde ohne Reinigung für die nächste Reaktion eingesetzt.

^{1}H-NMR von 31 (in $CDCl_3$): 6,75 ppm (d,2H,J=4Hz); 5,2o ppm (d,2H,J=4Hz); 4,25 ppm (q,4H,J=7,5Hz); 1,28 ppm (t,6H,J=7,5Hz)

Hydrierung von 31

Der braune Rückstand aus der vorhergehenden Reaktion wurde in 15oml Ethanol aufgenommen und mit Pd/C als Katalysator hydriert. Nach beendeter Hydrierung wurde die Lösung filtriert und mit 7oml CH_2Cl_2 versetzt. Die Methylenchloridphase wurde mit Wasser vom Ethanol befreit und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des CH_2Cl_2 wurde der Rückstand in Ether aufgenommen und über eine 3ocm Kieselgelsäule filtriert. Die gelbe Fraktion wurde aufgefangen und der Ether abgezogen. Zurück blieben 7,8g eines gelben Öls.

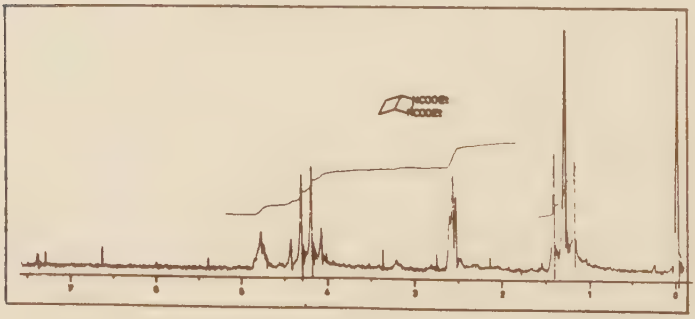


Abb. 21: ^{1}H-NMR Spektrum von 32

2,3-Diazabicyclo[2.2.o]hex-2-en (22)

Eine Mischung aus 22,75g Kalium-tert.Butylat, 1,12g Wasser, 3,5g 22 und 15oml abs. Ether wurde 4 Std. bei Raumtemperatur heftig gerührt. Die anfangs schmutzig-grüne Färbung veränderte sich nach ca. 3o min unter leichter Erwärmung nach braun.
Nach beendeter Reaktion wurde die Mischung vorsichtig mit Eiswasser versetzt, bis sich zwei Phasen bildeten. Die untere wässrige Phase wurde abgetrennt, mit verd. HCl neutralisiert (heftige Gasentwicklung) und sofort in eine Lösung von 25g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in 1ooml Wasser eingerührt. Die Lösung muß dabei sauer bleiben (pH~4-5). Dann wurde spatelspitzenweise festes Natriumsulfit hinzugefügt, bis kein roter Niederschlag mehr ausfiel.
Es wurde noch ca. 3o min nachgerührt und der Niederschlag abgesaugt. Nach Waschen mit Wasser, CH_3OH und Ether wurden insgesamt ca. 1og Niederschlag erhalten.
Das rote Pulver wurde mit etwas Wasser aufgeschlämmt und mit 5ml Pentan überschichtet. Dazu wurde eine halbkonzentrierte KOH-Lösung gegeben (ca. 5ml) und heftig geschüttelt. (Vorsicht: starke Erwärmung, das Pentan beginnt zu sieden). Die Pentanphase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase noch 2 mal mit je 5ml Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten Pentanphasen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet und die Hauptmenge Pentan abdestilliert. Die letzten 5ml wurden gaschromatographisch getrennt.

Säule: 4m Carbowax 2om 6o°C , 9o ml He/min
R_t: Pentan 2,2 min
R_t: 22 6,4 min

Ausbeute: ca. 15oul einer farblosen Flüssigkeit von eigenartigem, intensivem Geruch.

^1H NMR: Abb. 2, S. 14.

Photolyse von 2,3-Diazabicyclo[2.2.o]hex-2-en (22)

a)Gasphase

Die Gasphasenphotolyse von 22 wurde mit der von Hilterhaus[116] beschriebenen Apparatur durchgeführt.
Als Lichtquelle dienten 8 Rayonet Fluorescenzschichtlampen 35oo Å.
Es wurden jeweils 2µl 22 und je nach Druck zwischen 1oµl und 4ml n-Hexan (siehe Tabelle 25) in die evakuierte Apparatur eingespritzt und 2 Std. bestrahlt.
Der resultierende Druck wurde mit Hilfe der idealen Gasgleichung berechnet.
Nach der Photolyse wurde das Reaktionsgemisch aus dem 1ol fassenden Photoreaktor in einen 1l Kolben kondensiert.
Nach ca. 3omin wurde der 1l Kolben verschlossen und auf Raumtemperatur erwärmt.
Mit einer gasdichten Spritze wurden durch ein Septum 2ml Gasprobe entnommen und in einen F2o Gaschromatographen mit einer DC 2oo Stahlkapillarsäure (2o°C) gespritzt.
Diese Art der Probenahme lieferte eine extrem hohe Reproduzierbarkeit. (Zum Teil konnten bei aufeinanderfolgenden Probenahmen die Integratorausdrucke reproduziert werden!).

Die analysierten Produkte hatten folgende Retentionszeiten:

t_R Cyclobuten	:	3,7 min
t_R Butadien	:	4,3 min
t_R Pentan	:	6,o min
t_R n-Hexan	:	1o,6 min

Da das Ausgangsmaterial unter den verwendeten GC-Bedingungen nicht direkt beobachtet werden konnte, wurde der Umsatz durch Vergleich mit zugesetztem Pentan (2µl 22 , 2µl Pentan) abgeschätzt.
Bei ca. o,o5 Torr war der Anteil an C_4-Produkten im Vergleich zum Pentan nach 3o min ca. 25%, nach 2 Std. ca. 55%.
Das Verhältnis Cyclobuten/Butadien blieb unverändert.

Über die durchgeführten Messungen gibt die Tabelle 25 Auskunft.

Tabelle 25: Photolyse von 2µl 22 + n-Hexan

n-Hexan	p(Torr)	Cyclobuten / Butadien	Mittelwert
-	o,o3	1,92 1,84	1,88±o,o6
1oµl	o,14	1,69 1,56 1,62	1,62±o,o7
1ooµl	1,17	1,51 1,67	1,59±o,11
1ml	11,5	1,36 1,45	1,41±o,o6
4ml	45	1,81 1,67 1,69	1,72±o,o8

b)Lösung

In einem spitz ausgezogenen Pyrex-Gefäß (ca. 2ooµl Inhalt), das mit einem Septum verschlossen werden konnte, wurden 2ooµl Hexan 3o min lang mit Argon durchspült und dann 2µl 22 und 2µl Pentan zugegeben.

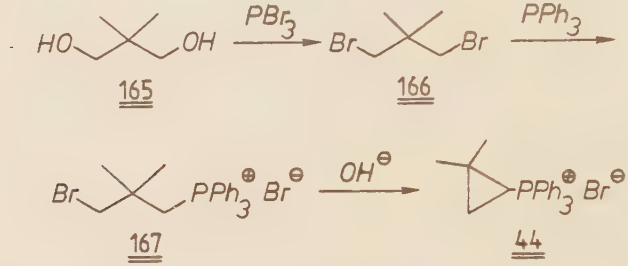
Die verschlossene Probe wurde unter Eiswasserkühlung 3o min mit einer HPK 125W Lampe bestrahlt.

Nach der Bestrahlung hatte sich ein weißer Festkörper gebildet, dessen Identität jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Die GC-Analyse zeigte ein Verhältnis Cyclobuten/Butadien von 1,86, doch machten diese C-4 Produkte im Vergleich zum Pentan jetzt nur ca. 2% aus.

Synthese des Phosphoniumsalzes 44

In Analogie zur Darstellung des um eine Methylgruppe ärmeren Phosphoniumsalzes[117] wurde folgender Weg versucht.



a) Umsetzung des Diols 165 mit PBr_3

Nach der von Shortridge[118] abgewandelten Vorschrift von Whitmore[119] wurden in einem 5ooml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer 1o4g (1 mol) 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol (165) auf 7o°C Badtemperatur erwärmt.

Dann wurden 271g (1mol) PBr_3 zugetropft, worauf bereits nach wenigen ml eine Auflösung des Diols beobachtet wurde. Nach beendeter Zugabe des PBr_3 (ca. 3-4 Std.) wurde die Mischung langsam auf 15o°C Badtemperatur erhitzt und bei dieser Temperatur 2o Std. gerührt, wobei sich nach 2-3 Std. ein roter, gummiartiger Niederschlag bildete. Danach ließ man abkühlen und es wurden ca. 8og zerstoßenes Eis zugegeben.

Dann wurde die Mischung einer Wasserdampf-Destillation unterworfen.

Die untere, organische Phase wurde abgetrennt, mit etwas Ether versetzt und mit K_2CO_3 getrocknet.

Der Ether wurde abgezogen und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert. K_{2o} ~ 71°C

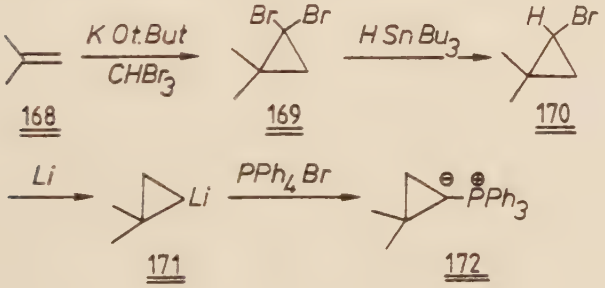
Ausbeute: 1o8g ≙ 48% d.Th.

^{1}H-NMR von 166 (CCl_4): 3,35 ppm (s,4H); 1,16 ppm (s,6H)
zum Vergleich 165 : 3,8-4 ppm (OH); 3,37 ppm (s,4H);
o,82 ppm (s,6H)

b) Reaktion von 166 mit PPh_3[117)]
Eine Mischung aus 24,4g PPh_3 (95mmol) und 25,8g 166 (112mmol) in 3oml o-Xylol wurde bei 13o°C 15h erhitzt. Nach kurzer Zeit bildeten sich zwei Phasen, wobei die untere Phase zunächst klar blieb, dann jedoch immer dunkler wurde und schließlich eine teerige Masse bildete.

c) Reaktion von 166 mit PPh_3
Da die Temperatur bei der Methode b) offensichtlich zu hoch war, wurde o-Xylol gegen Toluol ausgetauscht.
Eine Mischung aus 2,5g PPh_3 und 2,6g 166 wurde in 4oml Toluol 3 Tage unter Rückfluß gekocht.
Danach wurde das Toluol abgezogen und der Rückstand aus i-Propanol umkristallisiert. Es wurden 2 g PPh_3 zurückgewonnen.

Ein anderer Weg, der direkt zum Ylid 172 führt, ist untenstehend skizziert.[12o)]



d) 1,1-Dibrom-1,1-dimethyl-cyclopropan 169
Nach einer abgewandelten Vorschrift von Skell[121)] wurden in einem 1l Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Trockeneiskondenser 7o-8o ml Isobutylen (168) einkondensiert. (Trockenturm KOH, Aceton/Trockeneiskühlung)
Dazu wurden 126,5g (o,5 mol) Bromoform und 1ooml tert.-Butanol gegeben.
Die Lösung wurde auf eine Temperatur von -5 bis o°C gehalten und langsam unter Rühren eine Lösung von 6og KOt.But in 5ooml tert.Butanol mit einer Geschwindigkeit von ca. 5oml/Std. zugetropft.

Nach beendetem Zutropfen wurde noch eine Stunde bei -5 bis o°C nachgerührt. Man ließ die Mischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Dann wurden 2ooml Pentan und soviel Wasser zugegeben, daß sich zwei Phasen bildeten.
Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Portionen von je 3ooml Wasser sorgfältig vom tert. Butanol befreit. (ca. 5l Wasser)
Die Pentanphase wurde wurde mit $MgSO_4$ getrocknet und das Pentan abgezogen.
Der Rückstand wurde dann im Wasserstrahlvakuum destilliert.
K_{2o}: 58-6o°C Ausbeute: 64,6g ≙ 6o% d.Th.

^{1}H-NMR von 16g (CCl_4): Ein Signal bei 1,43 ppm
(C_6D_6): 2 Signalgruppen bei 1,14 ppm und 1,11 ppm
in Übereinstimmung mit der Literatur[122].

e) Reduktions des Dibromids 16g mit $HSnBu_3$
Nach der Vorschrift von Seyferth[123] wurden in einem 25oml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Thermometer und Rührer unter Argon 44,7g (o,2mol) 16g vorgelegt. Dazu wurden innerhalb von 2,5 Std. 56,9g (o,2mol) Tri-n-butyl-zinnhydrid unter heftigem Rühren zugetropft. Durch Eiskühlung wurde dafür gesorgt, daß die Innentemperatur stets unter 4o°C blieb.
Nach beendeter Zugabe wurde noch eine Stunde bei ca. 3o°C gerührt.
Destillation bei schwachem Vakuum lieferte 21,2g 17o.
K_{42}: 33-34°C Ausbeute: 7o% d.Th.

^{1}H-NMR von 17o (CCl_4): 2,78 ppm (q,1H, J=4,5 Hz)
1,28 ppm (s,3H)
1,14 ppm (s,3H)
o,5-1,4 ppm (m,2H)

f) Überführung des Monobromids 17o in das Phosphoniumylid 172

Nach der Vorschrift von Blome[124] wurden in einem 25oml Dreihalskolben unter Argon o,5g Li-Schnitzel (o,o6mol) in 2oml abs. Ether vorgelegt.
Die Mischung wurde auf -1o°C gekühlt und dann eine Lösung von 4,4g 17o (o,o27mol) in 1oml Ether zugetropft. Es wurde noch 3omin nachgerührt und dann der Kolbeninhalt unter Argon durch einen mit Glaswolle gefüllten Trichter in einen Tropftrichter filtriert.
Diese Lösung wurde sofort in eine Aufschlämmung von 11,4g PPh_4Br (o,o27mol) in 4oml Ether unter heftigem Rühren eingetropft.
Nach beendetem Zutropfen wurde die Lösung eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht und dann gekühlt.
Diese Lösung des Ylids 172 (rotbraune Färbung) wurde für die Reaktion g) eingesetzt.

g) Umsetzung von 172 mit CHF_2Cl nach Burton[27]

Der Tropftrichter aus Versuch f) wurde nun durch einen Trockeneiskondenser ersetzt und in die Lösung ca.1,5 ml CHF_2Cl einkondensiert. (Benötigt wurden o,o135 mol ≙ 1,17g CHF_2Cl). Die Lösung wurde 4 Std. unter Argon gerührt. Danach wurden die Salze abfiltriert, mit wenig Ether gewaschen und der Ether mit einer Spaltrohrkolonne bis auf einen Rest von ca. 5ml abdestilliert.
Im Rückstand konnte neben Ether lediglich Benzol nachgewiesen werden.

1,1-Dimethylallen (45)

Nach der Vorschrift von Bailey und Pfeiffer[29] wurden in einem 2l Schütteltrichter 210g (2,5mol) 3-Methyl-but-1-in-3-ol (48) mit 750ml konz. HCl 15min kräftig geschüttelt.
Die Mischung wurde mit 600ml NaCl-Lösung versetzt und die organische Phase (ca. 150ml) abgetrennt. Nach Trocknung mit K_2CO_3 wurde das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung in eine Aufschlämmung von 50,1g $LiAlH_4$ in 600ml trockenem THF unter kräftigem Rühren mit einem Hershberg-Rührer getropft.(ca. 1 Std.)
Um Verluste an dem leichtflüchtigen Allen zu verhindern, wurde während des Eintropfens auf den Kolben ein Trockeneiskühler mit $CaCl_2$-Rohr aufgesetzt.
Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung 6 Std. unter Rückfluß erhitzt und dann die Fraktion mit Kp<63°C über eine 30cm Füllkörperkolonne abdestilliert.
Eine Feindestillation mit derselben Kolonne lieferte 51,5g Allen 45 (Kp: 40-41°C)

^{1}H-NMR von 45 (CCl_4) (δ): 4,49 ppm (Septett, 2H,J=3,5Hz)
1,67 ppm (t,6H,J=3,5Hz)

2,2-Dimethyl-3,3-difluor-methylencyclopropan (46)

In Abwandlung der Vorschrift von Weyerstahl[30] wurden in einen dem verwendeten Autoklaven angepaßten Glaseinsatz (V~60ml) 4-5ml durch einen KOH-Trockenturm geleitetes CHF_2Cl einkondensiert. Dazu wurde eine gekühlte Lösung aus 43,4g Epichlorhydrin (2-Chlormethyl-ethylenoxid), 3,4g Dimethylallen 45 (0,05mol), 1g Tetrabutylammoniumchlorid und eine kleine Spatelspitze Hydrochinon gegeben.
Der Einsatz wurde in einen Autoklaven gestellt und 18 Std. auf 120°C erhitzt. Danach wurde die Reaktionsmischung

direkt einer Spaltrohrdestillation unterworfen.
Nach einem kleinen Vorlauf von Allen 45 wurden 3,5g Difluor-dimethyl-methylencyclopropan 46 erhalten.
Kp 61-63°C

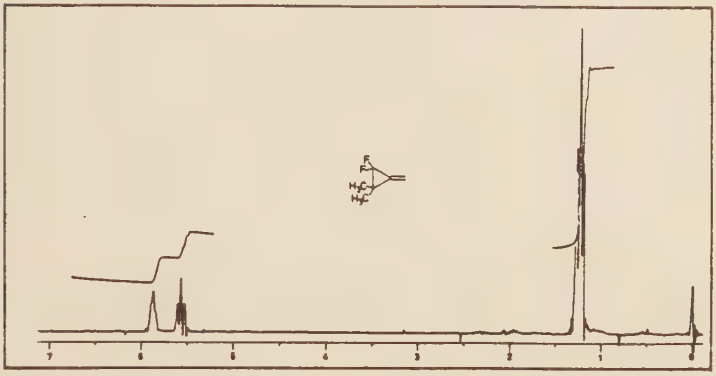


Abb. 22: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 2,2-Difluor-3,3-dimethyl-methylencyclopropan (46)(CCl_4)

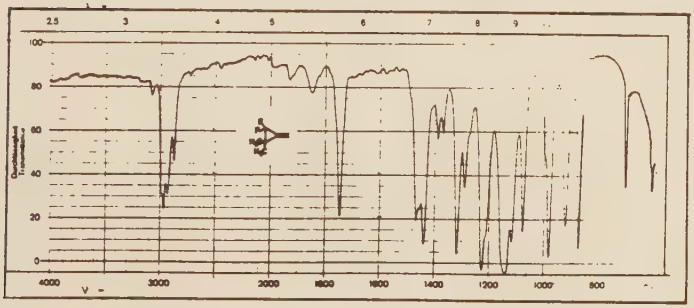


Abb. 23: IR Spektrum von 2,2-Difluor-3,3-dimethyl-methylencyclopropan (46) (Film)

Massenspektrum (7oeV): 118 (M^+)(15%); 1o3(57%); 77(57%)
67 (47); 54 (1oo%); 39(94%)

Das ^{19}F-NMR Spektrum zeigt ein breites Signal bei 14o,7ppm (Hexafluorbenzol = 163,2 ppm)

Flow-Thermolyse von 46

Die Flow-Thermolyse von 46 wurde bei den im Hauptteil (S.22) angegebenen Temperaturen durch Einspritzen von 100-500µl 46 in das evakuierte Pyrolysesystem durchgeführt. (50 cm Quarzrohr mit Quarzsplitter gefüllt). Die Zusammensetzung des Produktgemisches wurde anschliessend gaschromatographisch analysiert. (5om Stahlkapillarsäule DC 200, 50°C)
Im Vergleich zu Pentan wurden folgende Retentionszeiten beobachtet:

t_R Pentan: 4,6 min
t_R Dimethylallen (45): 4,9 min
t_R 2,2-Dimethyl-difluormethylen-cyclopropan (41): 5,3 min
t_R 2,2-Dimethyl-3,3-difluor-methylencyclopropan (46): 5,5 min
t_R 2,2-Difluor-isopropyliden-cyclopropan (49): 7,0 min
t_R 2-Difluormethyl-3-methyl-buta-1,3-dien (50): 7,5 min

Die präparative Trennung erfolgte auf einer 3m SE 30 Säule (60°C). Die Verhältnisse der Retentionszeiten waren den für die analytische Säule angegebenen analog.

Die neuen Verbindungen 41, 49 und 50 wurden aufgrund der folgenden spektroskopischen Eigenschaften identifiziert.

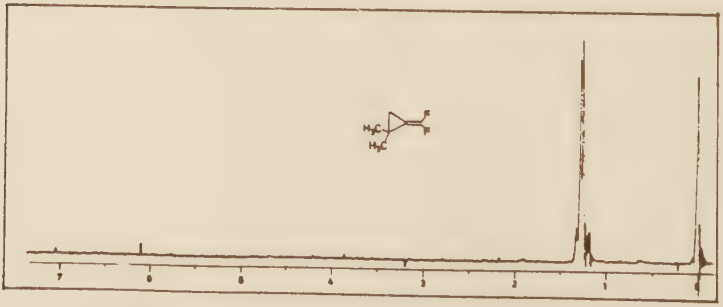


Abb. 24: 60 MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 2,2-Dimethyl-difluormethylen-cyclopropan (41) (CCl_4)

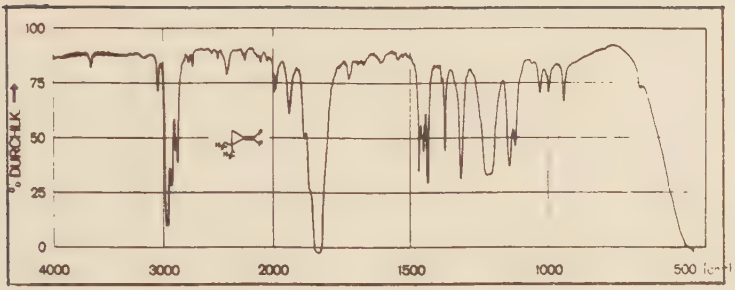


Abb. 25: IR-Spektrum von 2,2-Dimethyl-difluormethylen-cyclopropan (41) (Film)

Massenspektrum: 118 (M^+,54%); 1o3(47%); 77(42%); 67(4o%); 54(79%); 41(77%); 39(1oo%)

^{19}F-NMR: 2 Dubletts 86 ppm und 9o ppm (C_6F_6=163,2ppm)
$J_{F,F}$ = 142 Hz
Dublett bei 86ppm ist triplettiert (J~8Hz)
Dublett bei 9oppm ist multiplettiert.

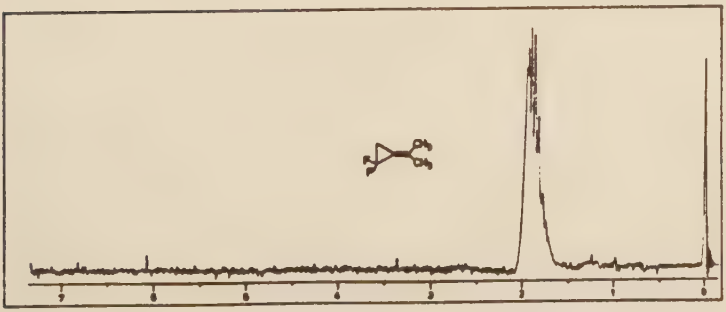


Abb. 26: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 2,2-Difluor-isopropyliden-cyclopropan (42) (in CCl_4)

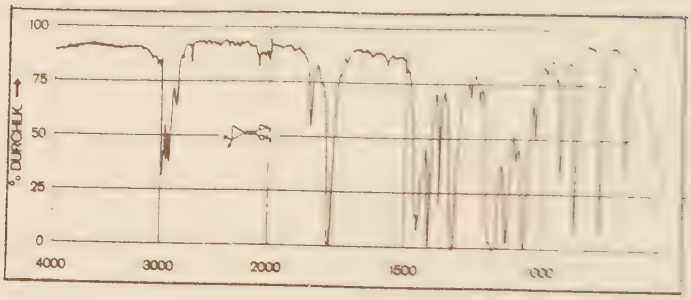


Abb. 27: IR-Spektrum von 2,2-Difluor-isopropyliden-cyclopropan (42) (Film)

Massenspektrum: 118 (M^+, 50%); 103 (3,4%); 99 (35%); 87 (31%); 54 (70%); 51 (44%); 39 (100%)

^{19}F-NMR: breites Singulett bei 131,5 ppm (C_6F_6 = 163,2 ppm)

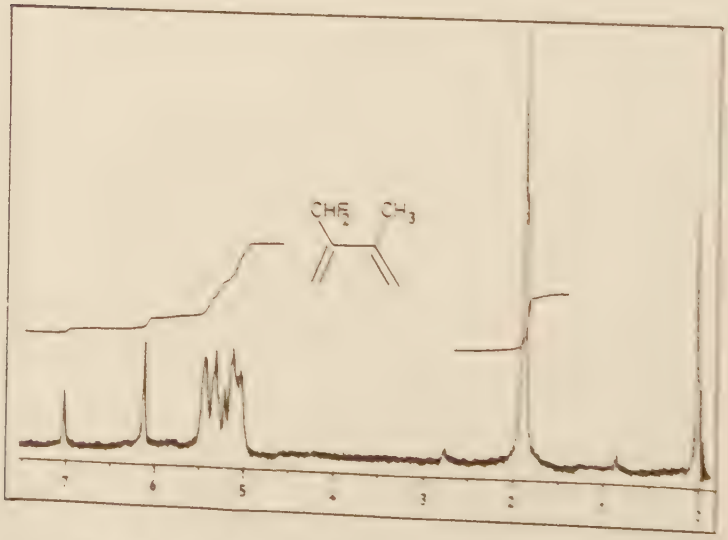


Abb. 28: 90 MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 2-Difluormethyl-3-methyl-butadien (42) (in CCl_4)

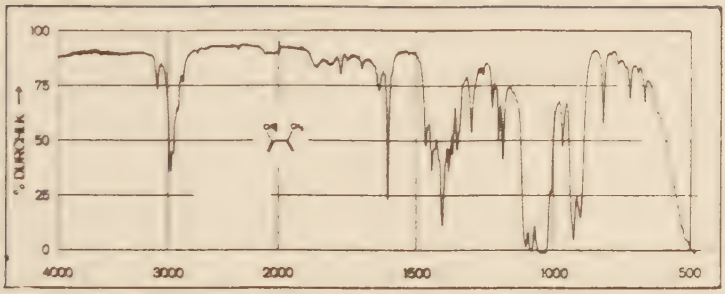


Abb. 29: IR-Spektrum von 2-Difluormethyl-3-methyl-buta-1,3-dien (52)

^{19}F-NMR Spektrum: Dublett bei 116,1 ppm (C_6F_6=163,2ppm)
$J_{F,H}$ = 54 Hz

2,2-Dimethyl-methylencyclopropan (53)

a) 1-Chlor-1,2,2-trimethyl-cyclopropan
Nach Binger[31] wurde zu einer Lösung von ca. 25ml Isobutylen und 3og (o,3mol) 1,1-Dichlorethan in 1ooml Äther innerhalb von 1,5 Std. bei -3o bis -4o°C eine Lösung von 16g (o,25mol) n-Butyllithium in 35ml Hexan zugetropft. Die BuLi-Lösung wurde durch Abdestillieren einer käuflichen 15%igen BuLi-Lösung erhalten.
Nach Entfernen des Kühlbades und Erwärmung auf Raumtemperatur wurden 5oml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und durch eine 3oom Füllkörperkolonne destilliert. Die Fraktion von 98-1o2°C (ca. 15g) wurde für die folgende Reaktion verwendet.

^{1}H-NMR von 1-Chlor-1,2,2-trimethyl-cyclopropan (CCl_4):
(δ) 1,63ppm (s,3H); 1,3o ppm (s,3H); 1,13 ppm (s,3H); o,71ppm (d,1H,J=6Hz); o,53 ppm (d,1H,J=6Hz)
in Übereinstimmung mit der Literatur[125]

b) 2,2-Dimethyl-methylencyclopropan (53)
Zu einer gut gerührten Aufschlämmung (KPG-Rührer) von 8,5g KOtBut (75mmol) in 25ml DMSO wurden bei 9o°C innerhalb von 15 min. 9g (75mmol) 1-Chlor-1,2,2-trimethylcyclopropan zugetropft. Die lebhaft siedende Mischung wurde noch 2 Std. am Rückfluß bei 9o°C gehalten und dann abgekühlt. Die bei 12 Torr/25°C flüchtigen Anteile wurden dann in eine auf -78°C gekühlte Falle gezogen und bei Normaldruck destilliert.
Kp ~ 47-49°C Ausbeute: 4,2g ≙ 67% d.Th.

^{1}H-NMR von 53 (CCl_4): 5,o8-5,33 ppm (m,2H);
1,12 ppm (s,6H); o,78 ppm (t,2H);

Addition von N-Phenyltriazolin-3,5-dion (PTAD) an 53

Eine Lösung von 2,o g PTAD in 15ml CH_2Cl_2 wurde 2 Tage mit 1,2g 53 bei Raumtemperatur gerührt.
Die rote Färbung des PTAD war danach vollständig verschwunden und es hatten sich nach Abziehen des Lösungsmittels 2,23g eines gelben Festkörpers gebildet.
Nach Umkristallisieren aus Methanol wurde das Produkt über eine Kieselgelsäule mit $CHCl_3$ chromatographiert.
Die Hauptfraktion lieferte das auf S.23 abgebildete ^{1}H-NMR Spektrum.

Massenspektrum: 257(M^+,19%); 177(71%); 119(1oo%);
91(4o%); 81(58%); 64(24%); 53(35%);

Hexa-1,3-dien (96)

In Anlehnung an die in Org. Synth.[59] beschriebene Synthese von Hexa-1,3,5-trien wurde 96 nach folgender Vorschrift erhalten.

a) Hex-1-en-3-ol
In einem 2l Dreihalskolben mit Intensivkühler, Rührer und Tropftrichter wurde zu 48g Magnesiumspänen (2mol) in 1ooml trockenem Ether eine Lösung von 246g (2mol) 1-Brompropan in 5ooml Ether so zugetropft, daß der Ether lebhaft siedete. Nach beendeter Zugabe wurde noch eine Stunde nachgerührt, wobei der Kolben mit einem Wasserbad leicht erwärmt wurde.
Zu dieser Grignard-Lösung wurden 112g frisch destilliertes Acrolein (2 mol) in 1ooml Ether langsam zugetropft. (sehr heftige Reaktion!). Danach wurde der Kolbeninhalt vorsichtig auf eine Mischung von 5oog zerstoßenem Eis und verdünnter Schwefelsäure (4ooml Wasser und 12oml konz. H_2SO_4) gegossen. Dabei bildeten sich zwei klare Phasen. (Sollten noch erhebliche Mengen Magnesium nicht reagiert haben, so erwies es sich als günstig, dieses Magnesium vorher zu entfernen!) Die organische Phase wurde sofort abgetrennt und die wässrige Phase 5 mal mit je 15oml Ether extrahiert.
Die vereinigten Etherphasen wurden mit $NaHCO_3$ gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und der Ether abgezogen.
Die Destillation des Rückstandes lieferte 78,5g (4o%d. Th.) Hex-1-en-3-ol. (Kp 134-135°C)

^{1}H-NMR von Hex-1-en-3-ol (CCl_4): 6,37-5,5o ppm (m,1H);
5,33-4,83 ppm (m,2H);
4,o ppm (m,1H);
3,66 ppm (m,1H);
1,66-1,17 ppm (m,4H);
o,93 ppm (t,3H)

b) Umsetzung von Hex-1-en-3-ol mit PBr_3
In einem 5ooml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Thermometer wurden 114g PBr_3 (o,42mol) und 2 Tropfen 48%ige HBr-Lösung mit einem Eisbad auf 1o-15°C Innentemperatur gekühlt.
Zu diesem PBr_3 wurden innerhalb von 1,5-2 Std. 1oog Hex-1-en-3-ol (1mol) zugetropft. Die Mischung wurde noch ca. 4omin bei 1o-15°C gerührt und dann bei Raumtemperatur über Nacht stehengelassen (ohne Rühren).
Der Kolbeninhalt wurde dann mit einer Eis-Kochsalz-Mischung auf ca. -15°C gekühlt, die obere Phase vom Rückstand abdekantiert und 3 mal mit je 4oml Eiswasser, 3 mal je 4oml 5%ige $NaHCO_3$-Lösung und 3 mal je 4oml Wasser gewaschen.
Das rohe, milchige Bromid (ca. 125g) wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und ohne weitere Reinigung für die nächste Stufe c) verwendet.
Bei späteren Versuchen wurde auf die Trocknung mit $CaCl_2$ verzichtet und das milchige Bromid direkt weiterverwendet.

Das entstandene Bromhexen ist lt. NMR ein Gemisch aus 1-Brom-2-hexen (ca.8o%) und 3-Brom-1-hexen (ca. 2o%).
^{1}H-NMR von 1-Brom-hex-2-en (CCl_4): 5,63 ppm (m,2H); 3,83ppm (m,2H); 2,3-1,83 ppm (m,2H); ca. 1,8-1,1 ppm (m,2H); 1,o ppm (t,3H)

c) Bildung des quaternären Ammoniumsalzes
In einem 1l Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter wurden 1oog Dimethylbenzylamin, o,17g Hydrochinon und 55oml Wasser unter Rühren auf 5o°C erwärmt.
Das rohe Bromhexen aus Stufe b) (ca. 12og) wurde zu dieser warmen Lösung innerhalb von 2o-4o min zugetropft und die Mischung 3 Std. bei 5o°C gerührt.

Danach wurde ein absteigender Kühler aufgesetzt und bei Wasserstrahlvakuum (ca. 3o Torr) und 4o-5o°C solange destilliert, bis nur noch Wasser überging. (ca. 2ooml Destillat insgesamt). Zurück blieben ca. 3ooml einer Lösung des quaternären Ammoniumsalzes, die für die nächste Stufe d) verwendet wurde.

d) Eliminierung mit NaOH
In einem 1l Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und absteigendem Kühler (am besten ein Kühler, bei dem das Produkt durch die Kühlschlangen läuft) wurde eine Mischung aus 1o6g NaOH und 535ml Wasser zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 2,5 bis 4 Std. wurde dann die Lösung des quaternären Ammoniumsalzes aus Stufe c) zugetropft. Das zusammen mit Wasser überdestillierende Hexa-1,3-dien wurde in der Vorlage mit Eis gekühlt. Nachdem nur noch Wasser überging, wurden die Phasen getrennt und die obere organische Phase 3 mal mit insgesamt 17oml kalte 2n HCl und 3 mal 5oml Wasser ausgeschüttelt.
Das Hexa-1,3-dien wurde über Na_2SO_4 getrocknet und für die weiteren Umsetzungen verwendet.
Ausbeute: 17g sehr sauberes Produkt (= 21% d.Th. über alle Stufen ausgehend von Hex-3-en-1-ol)

^{1}H-NMR von Hexa-1,3-dien (96) (cis/trans-Gemisch):

6,87-4,83ppm (m,5H); 2,12 ppm (q,2H,J=7,5Hz); 1,o ppm (t,3H,J=7,5Hz)

Addition von Difluorcarben an Hexa-1,3-dien (96)

In Abwandlung der Vorschrift von Jefford[34] wurden in einem 250ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer unter Argon 9,2g Triphenylphosphin (35mmol) in 65 ml frisch über $LiAlH_4$ destilliertes Triglyme gelöst.
Zu dieser klaren Lösung wurden 7,35g CF_2Br_2 (35mmol) gegeben. Dabei bildete sich schlagartig ein weißer Niederschlag des Phosphoniumsalzes. Versuche, bei denen dieser Niederschlag erst allmählich gebildet wurde, führten zu äußerst schlechten Ausbeuten (ca. 2%).
Die Mischung wurde noch ca. 30min gerührt und dann mit 8,8g des cis/trans Hexa-1,3-dien-Gemisches (96) aus dem vorhergehenden Versuch und 40g Kaliumfluorid versetzt.
Das KF wurde vorher mehrere Tage im Trockenschrank bei ca, 180°C aufbewahrt und warm gemörsert. Spätere Versuche mit cis-Piperylen zeigten, daß diese Behandlung des KF's für gute, reproduzierbare Ausbeuten nicht ausreicht.
Die Mischung wurde 48 Std. bei Raumtemperatur heftig gerührt, wobei eine braune Färbung beobachtet werden konnte.
Danach wurden alle im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur flüchtigen Anteile in eine auf -196°C gekühlte Falle übergeschwitzt und die Mischung langsam erwärmt, bis auch das Triglyme überzugehen begann.(ca. 50°C, Fön)
Gaschromatographische Analyse des Destillats zeigte neben Hexa-1,3-dien ca. 25-30% Produkte, die gaschromatographisch getrennt wurden.
Säule: 4m 10% Tri-2,4-xylylphosphat, 60°C, 90ml He/min

R_t Hexa-1,3-dien (96): 5,5 min
R_t trans-2,2-Difluor-3-ethyl-vinylcyclopropan (100): 11,5 min
R_t cis-2,2-Difluor-3-ethyl-vinylcyclopropan (91): 14 min
R_t cis-But-1-enyl-2,2-difluor-cyclopropan (99): 17,5 min
R_t trans-But-1-enyl-2,2-difluor-cyclopropan (98): 21 min

Die Ausbeuten an abgetrennten Produkten waren ca. 8oul 91, ca. 15oul 99, ca. 35oul 98 und ca. 5oul 1oo.

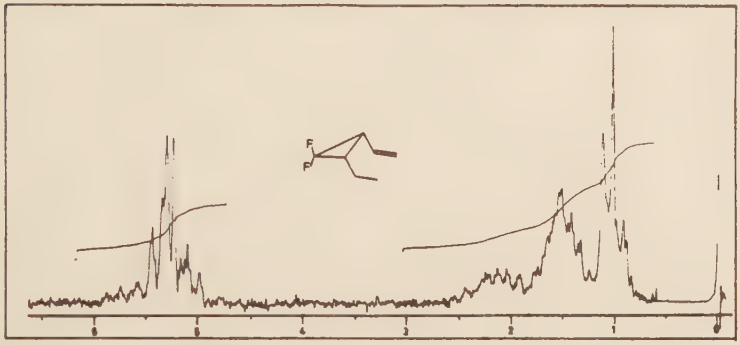


Abb. 3o: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von cis-2,2-Difluor-3-ethyl-vinylcyclopropan 91 (CCl_4)

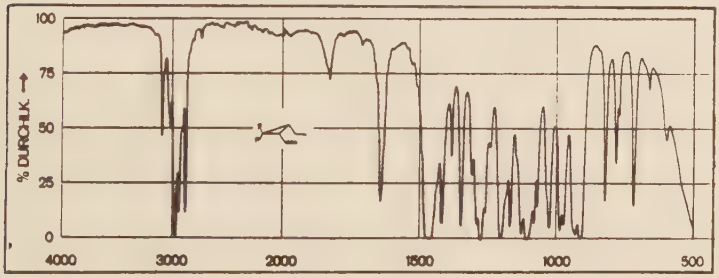


Abb. 31: IR-Spektrum von cis-2,2-Difluor-3-ethyl-vinylcyclopropan 91 (Film)

Massenspektrum von 91: 132(M^+,14%); 117(33%); 1o3(45%); 97(34%); 91(43%); 9o(1oo%); 77(32%); 39(63%);

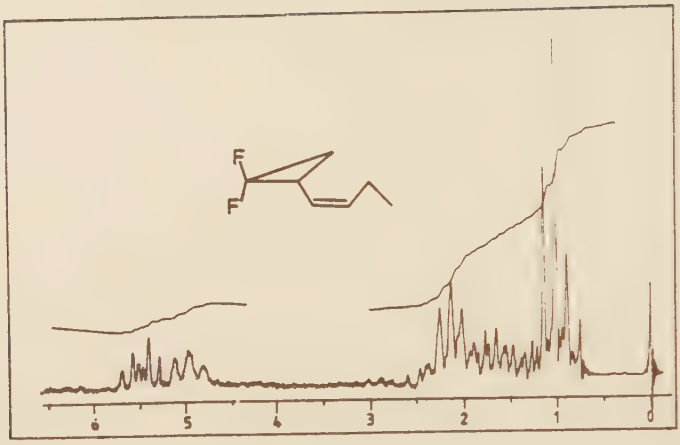


Abb. 32: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von cis-But-1-enyl-2,2-difluor-cyclopropan (99) (CCl_4)

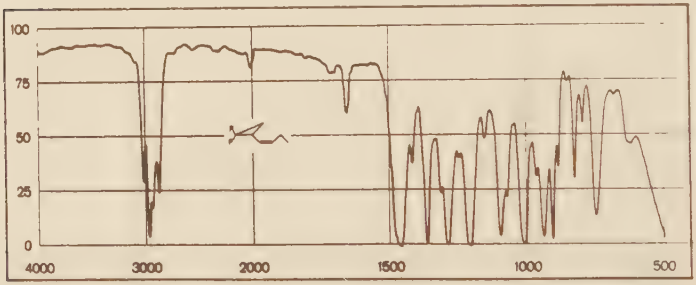


Abb. 33: IR-Spektrum von cis-But-1-enyl-2,2-difluor-cyclopropan (99) (Film)

Massenspektrum von 99: 132(M^+,18%); 117(19%); 1o3(91%); 97(34%); 91(48%); 9o(1oo%); 81(49%); 77(65%); 67(74%); 55(61%); 39(1oo%);

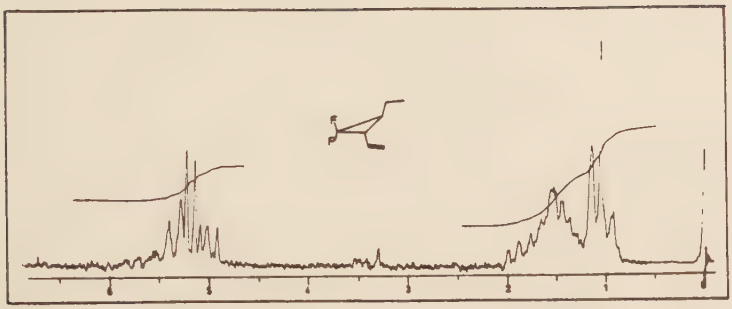


Abb. 34: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von trans-2,2-Difluor-3-ethyl-vinylcyclopropan (1oo)(CCl_4)

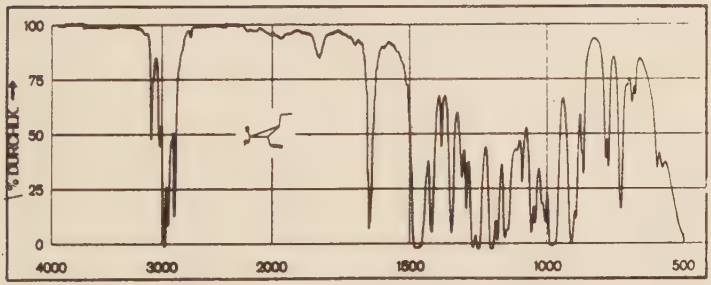


Abb. 35: IR-Spektrum von trans-2,2-Difluor-3-ethyl-vinylcyclopropan (1oo) (CCl_4)

Massenspektrum von 1oo: 132(M^+,7%); 117(5%); 1o3(81%); 97(1o%); 91(15%); 9o(1oo%); 77(34%); 39(51%);

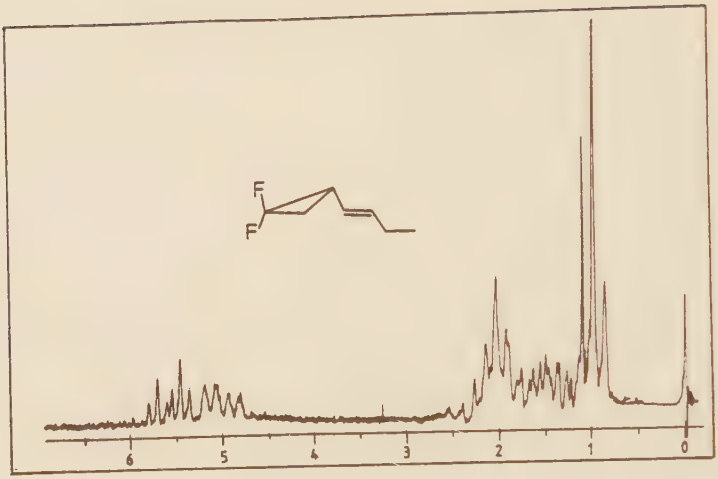


Abb. 36: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von trans-But-1-enyl-2,2-difluor-cyclopropan (98) (CCl_4)

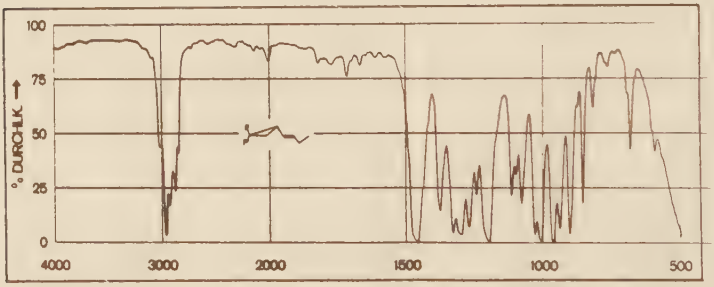


Abb. 37: IR-Spektrum von trans-But-1-enyl-2,2-difluor-cyclopropan (98) (CCl_4)

Massenspektrum von 98: 132(M^+,16%); 117(18%); 1o3(9o%); 97(32%); 91(47%); 9o(9o%); 81(47%); 77(63%); 67(69%); 55(62%); 39(1oo%);

Trennung von cis/trans Hexa-1,3-dien (96)

4og des vorhandenen cis/trans Hexa-1,3-dien-Gemisches wurden zusammen mit 5og MSA und einer Spatelspitze Hydrochinon in 4oml Tetralin langsam unter Rühren erwärmt.
Bei 8o-1oo°C begann die Mischung heftig zu sieden, woraufhin noch 5min am Rückfluß gekocht und dann die Heizquelle entfernt wurde.
Die handwarme Lösung wurde bei Wasserstrahlvakuum schnell in eine -78°C kalte Falle übergezogen und die noch kalte Fraktion durch dekantieren vom Ausgefrorenen befreit.
Das auf diese Weise gewonnene cis-Hexa-1,3-dien wurde über K_2CO_3 getrocknet und aufbewahrt. (14g)
Bei der Addition von Difluorcarben an dieses Hexadien konnten auf der präparativen Säule keine Produkte des trans-Hexa-1,3-diens beobachtet werden.

Difluorcarben-Addition an cis-Hexa-1,3-dien

Analog der Vorschrift für die Addition von Difluorcarben an das cis/trans Hexa-1,3-dien-Gemisch (S.124) wurde zu einer Lösung von 1o,8g Triphenylphosphin (42mmol) in 8oml trockenem Triglyme unter Argon 9,og (42mmol) Difluordibrommethan zugegeben, wobei das weiße Phosphoniumsalz ausfiel. Nach 3omin wurden 6,9g cis-Hexa-1,3-dien (84mmol) und 1o,og wasserfreies Kaliumfluorid zugesetzt und 48h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden bei ca. 4o°C die bis $1o^{-2}$Torr flüchtigen Bestandteile (ca. 5ml) übergezogen und wie gehabt gaschromatographisch aufgearbeitet.

Säule: 4m Carbowax 2om (1o%); 7o°C, 7oml He/min

R_t cis-Hexa-1,3-dien: 2,5 min
R_t cis-2,2-Difluor-3-ethyl-vinylcyclopropan (91): 6 min
R_t cis-But-1-enyl-2,2-difluor-cyclopropan (92): 8 min

Thermolyse von cis-2,2-Difluor-3-ethyl-vinylcyclopropan (91)

a) Injektorblock-Thermolyse
5oµl cis-2,2-Difluor-3-ethyl-vinylcyclopropan 91 wurden bei einer Injektortemperatur von ca. 25o°C in einen präparativen Gaschromatographen eingespritzt und der einzige Produktpeak aufgefangen (~5µl). Die Probe wurde sofort in $CDCl_3$ aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.
Das resultierende 8o MHz ^{1}H-NMR Spektrum ist auf S.38 (Abb. 7) abgebildet.

Säule: 4m 1o% Carbowax 2om, 7o°C, ca. 1ooml He/min
R_t cis-2,2-Difluor-3-ethyl-vinylcyclopropan (91): ~5 min
R_t cis/cis und cis/trans 4,4-Difluorhepta-2,5-dien:~9 min

b) Glasampulle
In einem Schmelzpunktröhrchen wurden 5oµl 91 eine Stunde auf 12o°C erhitzt. Danach war die Probe zu einer braunschwarzen Masse polymerisiert.

c) Addition von Difluorcarben an cis-Hexa-1,3-dien bei 11o°C
Zu dem in üblicher Weise hergestellten Phosphoniumsalz aus 1o,8g Triphenylphosphin und 9g Difluordibrommethan in 8oml Triglyme wurden 3,6g cis-Hexa-1,3-dien und 1o,2g wasserfreies Kaliumfluorid gegeben und die Mischung 24h auf 11o°C erhitzt.
Nach dem Überschwitzen der flüchtigen Anteile und gaschromatographischer Auftrennung konnten ca. 5oµl eines Produktes aufgefangen werden, das die gleiche Retentionszeit wie unter a) beschrieben aufwies.

R_t 91 : ~5min; R_t 99 (Hauptprodukt):~7min; R_t 90+92:~9min

Innerhalb von etwa 1omin hatte sich die abgetrennte Probe braun-schwarz verfärbt.

Kinetik der thermischen Umlagerung von 91

Alle kinetischen Messungen wurden nach der in der Literatur[63] beschriebenen Verfahrensweise in einer Apparatur durchgeführt, die gestattete, direkt Proben aus der Gasphase einem analytischen Gaschromatographen zuzuführen.

Bei jeder Temperatur wurden 25oµl einer ca. 5%igen Lösung von 91 in Isopentan, die mit ca. 2-3% n-Decan als Standard versetzt war, in das evakuierte, thermostatisierte System eingespritzt.
Die Produktanalyse erfolgte bei 35°C mit einer 35m Squalan Glaskapillarsäule, auf der folgende Retentionszeiten registriert wurden:

R_t Isopentan: 2,5 min
R_t cis-2,2-Difluor-3-ethyl-vinylcyclopropan (91): 4,2 min
R_t cis/cis-4,4-Difluor-hepta-2,5-dien (9o): 5,7 min
R_t cis/trans-4,4-Difluor-hepta-2,5-dien (92): 5,8 min
R_t n-Decan (Standard): 9,2 min

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 26-3o wiedergegeben.

Tabelle 26: Umlagerung 91→9o+92 bei T = 78,9°C

t(s)	$\frac{91}{\text{Standard}}$	% 91	9o:92
1oo	1,95659	99,o5	
29oo	1,84645	93,48	24,84
68oo	1,66832	84,46	25,36
158oo	1,32255	66,95	25,16
235oo	1,o8294	54,82	25,o8
373oo	o,93367	46,16	24,57
841oo	o,22671	11,48	25,29
1o76oo	o,12875	6,52	24,91

$$k = (2,547 \pm o,o74) \cdot 1o^{-5} s^{-1}$$

Tabelle 27: Umlagerung 91→90+92 bei T = 89,0°C

t(s)	91 / Standard	% 91	90:92
100	1,99852	98,60	
1400	1,84964	91,25	23,04
2800	1,66729	82,26	23,31
4200	1,51555	74,77	23,01
5800	1,36381	67,28	22,99
7700	1,19499	58,96	23,30
10400	1,00145	49,41	23,26
17700	0,60972	30,08	23,34
24100	0,39341	19,41	23,06
30400	0,26067	12,86	23,42
39900	0,13021	6,42	23,13

$k = (6,822 \pm 0,028) \cdot 10^{-5} s^{-1}$

$\bar{V} = 23,19 \pm 0,16$

Tabelle 28: Umlagerung 91→90+92 bei T = 102,3°C

t(s)	91 / Standard	% 91	90:92
100	1,96582	91,11	
1000	1,62025	80,04	21,24
1700	1,36306	67,33	21,43
2500	1,12573	55,61	21,40
3300	0,92760	45,82	21,27
4600	0,67949	33,56	21,47
6300	0,46560	23,00	21,33
8600	0,27309	13,49	21,27
13400	0,08714	4,30	21,29
18200			21,29

$k = (2,343 \pm 0,008) \cdot 10^{-4} s^{-1}$

$\bar{V} = 21,35 \pm 0,09$

Tabelle 29: Umlagerung $\underline{21} \rightarrow \underline{2o} + \underline{22}$ bei T = 1o9,o°C

t(s)	$\frac{\underline{21}}{\text{Standard}}$	% $\underline{21}$	$\underline{2o}:\underline{22}$
1oo	1,92474	95,16	
8oo	1,42o72	7o,24	2o,o3
15oo	1,o77o9	53,25	2o,16
22oo	o,81o41	4o,o7	2o,51
29oo	o,6199o	3o,65	2o,52
36oo	o,44376	21,94	2o,27
43oo	o,32821	16,23	2o,36
5ooo	o,24276	12,oo	2o,33
6ooo			2o,36

$k = (4,2o9 \pm o,o42) \cdot 1o^{-4} s^{-1}$

$\overline{V} = 2o,32 \pm o,17$

Tabelle 3o: Umlagerung $\underline{21} \rightarrow \underline{2o} + \underline{22}$ bei T = 117,4°C

t(s)	$\frac{\underline{21}}{\text{Standard}}$	% $\underline{21}$	$\underline{2o}:\underline{22}$
1oo	1,94687	91,85	
75o	1,o9779	51,79	19,5o
14oo	o,62796	29,63	19,35
2o5o	o,35656	16,82	19,49
27oo	o,2oooo	9,44	19,54
335o	o,115o1	5,43	19,36
4ooo			19,43
6ooo			19,38

$k = (8,712 \pm o,o22) \cdot 1o^{-4} s^{-1}$

$\overline{V} = 19,44 \pm o,o8$

2,2-Difluor-vinylcyclopropan (1o1)

In Abwandlung der Vorschrift von Weyerstahl[3o] wurden in einem dem verwendeten Autoklaven angepaßten Glaseinsatz 8,5g Difluorchlormethan (1oml) und ca. 15ml Butadien einkondensiert. Dazu wurde eine Lösung von 76g Epichlorhydrin, 2g Tetrabutyl-ammoniumchlorid und eine Spatelspitze Hydrochinon gegeben und der Autoklav 18 Std. auf 12o°C erhitzt.
Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt, der erhebliche Mengen polymerisiertes Butadien enthielt, direkt mit einer kleinen Spaltrohr-Kolonne destilliert.
Kp 48-52°C Ausbeute: 6g ≙ 65% d.Th.

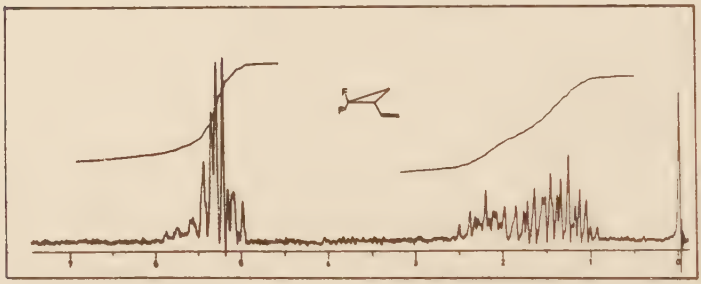


Abb. 38: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 2,2-Difluor-vinylcyclopropan (1o1) (CCl_4)

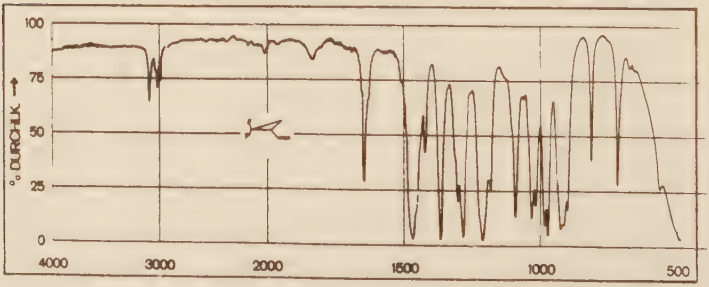


Abb. 39: IR-Spektrum von 2,2-Difluor-vinylcyclopropan (1o1) (Film)

Das ^{19}F-NMR Spektrum zeigt zwei Dubletts (144 ppm und 13o,2 ppm , $J_{F,F}$ = 16o Hz) mit weiterer Feinaufspaltung. (C_6F_6 = 163,2 ppm)

144 ppm: zwei dublettierte Dubletts J= 13 Hz und J= 5Hz
13o,2 ppm: zwei dublettierte Tripletts J= 13Hz ; J= 5Hz

Massenspektrum von 1ǫ1: 1o4(M^+, 1oo%); 91(1o%); 83(1o%); 77(42%); 54(24%); 53(4o%); 51(23%); 39(81%);

Thermolyse von 2,2-Difluor-vinylcyclopropan (1o1)

Die präparative Thermolyse von 1ǫ1 wurde im Injektorblock eines Gaschromatographen (T>4oo°C) durch Einspritzen von jeweils 1ooul 1ǫ1 durchgeführt.

Säule: 4m 2o% Carbowax 2om, 7o°C, 9oml He/min

R_t 2,2-Difluor-vinylcyclopropan 1ǫ1: 4,o min
R_t Gemisch aus 4,4-Difluorcyclopenten und 1- bzw. 2-Fluorcyclopentadien (1ǫ3+1ǫ6+1ǫ5): 5-6,5 min
R_t 3,3-Difluorcyclopenten (1ǫ2): 9,5 min

Das abgetrennte Gemisch aus 1ǫ3,1ǫ6 und 1ǫ5 polymerisierte bei Raumtemperatur innerhalb von 5 min.
Eine ca. 2%ige Lösung dieses Gemisches in Isopentan erwies sich im Kühlschrank als einige Tage stabil.
Auf einer analytischen Säule (ß,ß'-Oxypropionitril,4o°C) zeigte diese Probe 3 Produkte.

Zur Abtrennung der Fluorcyclopentadiene wurden in einem 2ml Kölbchen 2oomg MSA vorgelegt und bei -78°C 2ooul frisch abgetrennte Gemisch-Fraktion zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann die bei $1o^{-2}$Torr flüchtigen Bestandteile übergeschwitzt.
Auf diese Weise wurden ca. 1oul 4,4-Difluorcyclopenten (1ǫ3) erhalten.

Das ^{1}H-NMR Spektrum der zurückgebliebenen MSA-Addukte 1o7 und 1o8 ist auf S. 47 (Abb.9) abgebildet.

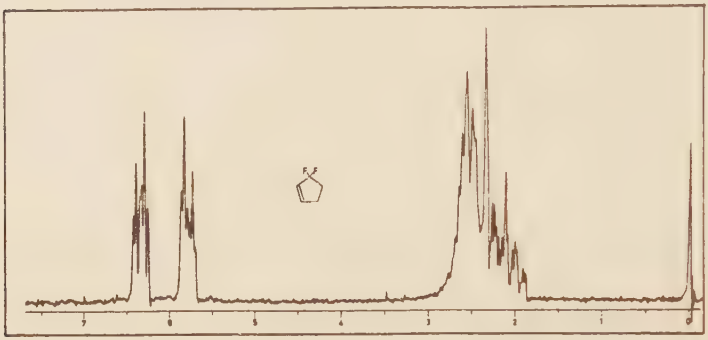


Abb. 4o: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 3,3-Difluorcyclopenten (1o2) (CCl_4)

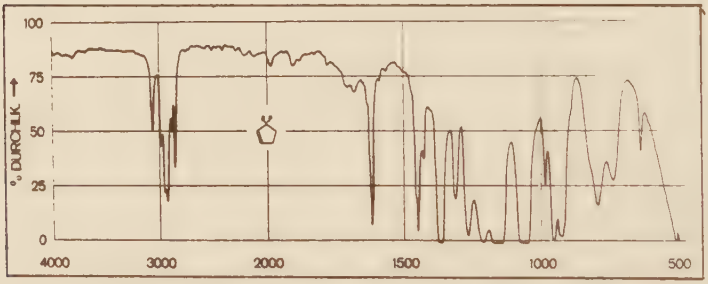


Abb. 41: IR-Spektrum von 3,3-Difluorcyclopenten (1o2) (Film)

Das ^{19}F-NMR Spektrum zeigt ein Signal bei 85,3 ppm (C_6F_6 = 163,2 ppm) welches weiter aufgespalten ist:

7 Linien mit der Struktur eines triplettierten Tripletts: J = 14 Hz und J = 8 Hz)

Massenspektrum von 1o2: 1o4(M^+,1oo%); 84(55%); 77(21%); 57(13%); 53(23%); 39(22%); 32(38%);

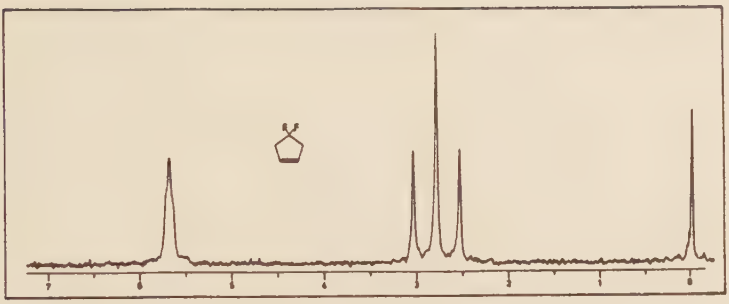


Abb. 42: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 4,4-Difluorcyclopenten (1o3) (CCl_4)

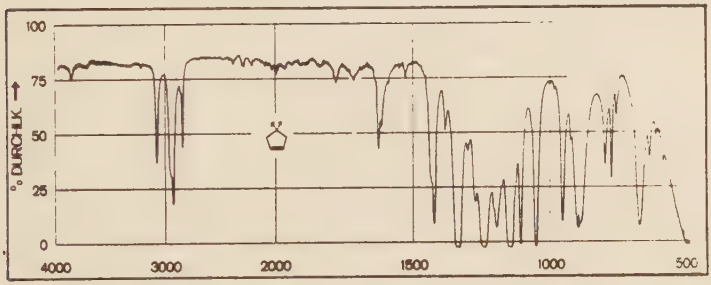


Abb. 43: IR-Spektrum von 4,4-Difluorcyclopenten (1o3) (Film)

^{19}F-NMR: Quintett bei 91,9 ppm (C_6F_6=163,2 ppm) J= 16 Hz
weitere Aufspaltung zum Triplett mit J~ 2 Hz

Massenspektrum von 1o3: 1o4(M^+,1oo%); 84(3o%); 77(32%);
53(39%); 39(42%); 32(18%);

Kinetik der Umlagerung von 2,2-Difluor-vinylcyclopropan (1o1)

Die Verfahrensweise wurde bereits auf S.131 beschrieben. Die Abnahme des 2,2-Difluor-vinylcyclopropans 1o1 wurde bei 7 verschiedenen Temperaturen mit Cycloheptan als Standard gemessen.
Analytik: 35m Marlophen-Glaskapillarsäule 35°C

R_t Isopentan (Stoßpartner): 2,2 min
R_t 2,2-Difluor-vinylcyclopropan (1o1): 2,7 min
R_t 4,4-Difluorcyclopenten (1o3) und 1-Fluorcyclopentadien (1o8): 3,o min
R_t 2-Fluorcyclopentadien (1o7): 3,2 min
R_t 3,3-Difluorcyclopenten (1o2): 4,2 min
R_t Cycloheptan (Standard): 5,o min

Der zeitliche Verlauf der Abnahme von 1o1 ist in den Tabellen 31-37 aufgeführt.

Tabelle 31: Abnahme von 1o1 bei T = 2o3,1°C

t(s)	$\frac{1o1}{\text{Standard}}$	% 1o1
1oo	1,63318	99,3o
44oo	1,516o9	92,18
87oo	1,38745	84,36
162oo	1,21584	73,92
297oo	o,9338o	56,78
453oo	o,69495	42,25
9o8oo	o,29174	17,74
1115oo	o,196o7	11,92

$$k = (1,9o56 \pm o,oo37) \cdot 1o^{-5} s^{-1}$$

Tabelle 32: Abnahme von 1,2,1 bei T = 217,2°C

t(s)	$\frac{1,2,1}{\text{Standard}}$	% 1,2,1
100	1,62202	98,82
1500	1,49743	91,23
3000	1,37066	83,51
4500	1,25265	76,32
6600	1,10267	67,18
8800	0,96352	58,70
11400	0,81796	49,83
13700	0,70950	43,23
17800	0,55483	33,80
23100	0,40063	24,41
28000	0,29835	18,18
34900	0,19651	11,97
40300	0,14089	8,58

$k = (6,0908 \pm 0,0075) \cdot 10^{-5} s^{-1}$

Tabelle 33: Abnahme von 1,2,1 bei T = 228,2°C

t(s)	$\frac{1,2,1}{\text{Standard}}$	% 1,2,1
100	1,63216	98,02
1000	1,43890	86,41
2000	1,25097	75,12
3000	1,08137	64,94
4000	0,94383	56,68
5000	0,82159	49,34
6000	0,71329	42,84
7000	0,61157	36,73
8000	0,53969	32,41
11000	0,34651	20,81
14000	0,22646	13,60
17000	0,14693	8,82

$k = (1,4247 \pm 0,0036) \cdot 10^{-4} s^{-1}$

Tabelle 34: Abnahme von 1ǫ1 bei T = 237,1°C

t(s)	$\frac{1ǫ1}{\text{Standard}}$	% 1ǫ1
1oo	1,65594	97,18
9oo	1,33347	78,25
17oo	1,o67o6	62,62
33oo	o,68766	4o,35
4ooo	o,57753	33,89
47oo	o,47776	28,o4
54oo	o,39551	23,21
61oo	o,328o7	19,25
67oo	o,28o16	16,44
74oo	o,22443	13,17
81oo	o,18558	1o,89

$k = (2,7192 \pm o,o13) \cdot 1o^{-4} s^{-1}$

Tabelle 35: Abnahme von 1ǫ1 bei T = 247,o°C

t(s)	$\frac{1ǫ1}{\text{Standard}}$	% 1ǫ1
1oo	1,17o35	94,29
5oo	o,93oo3	74,93
9oo	o,749o4	6o,35
13oo	o,6oo62	48,39
17oo	o,47896	38,59
21oo	o,3786o	3o,5o
25oo	o,3o187	24,32
29oo	o,24596	19,82
33oo	o,19772	15,93
37oo	o,15863	12,78
45oo	o,o9658	7,78
55oo	o,o5635	4,54

$k = (5,617 \pm o,o24) \cdot 1o^{-4} s^{-1}$

Tabelle 36: Abnahme von 1ǫ1 bei T = 258,2°C

t(s)	$\frac{1\varepsilon1}{\text{Standard}}$	% 1ǫ1
1oo	1,o6542	9o,o2
5oo	o,65744	55,55
9oo	o,3982o	33,64
13oo	o,24254	2o,49
17oo	o,14749	12,46
21oo	o,o9395	7,94
25oo	o,o5812	4,91
29oo	o,o3687	3,12

$$k = (1{,}2o55 \pm o{,}oo81) \cdot 1o^{-3} s^{-1}$$

Tabelle 37: Abnahme von 1ǫ1 bei T = 267,o°C

t(s)	$\frac{1\varepsilon1}{\text{Standard}}$	% 1ǫ1
1oo	1,31669	79,28
4oo	o,67375	4o,57
7oo	o,33712	2o,3o
1ooo	o,17686	1o,65
13oo	o,o86o7	5,18
16oo	o,o4418	2,66

$$k = (2{,}266 \pm o{,}o13) \cdot 1o^{-3} s^{-1}$$

Da die Marlophen-Säule eine Bestimmung des Verhältnisses k_1/k_2 nicht zuließ, wurde die Analytik geändert und die Verhältnisse nach dem auf S.5o beschriebenen Verfahren bestimmt.

Säule: 4m 5% ß,ß'-Oxypropionitril 4o°C

R_t Isopentan (Stoßpartner): 1,8 min
R_t Cyclohexan (Standard): 2,5 min
R_t 2,2-Difluor-vinylcyclopropan (1o1): 3,9 min
R_t 1-Fluorcyclopentadien (1o8): 4,2 min
R_t 2-Fluorcyclopentadien (1o7): 4,5 min
R_t 4,4-Difluorcyclopenten (1o3): 5,2 min
R_t 3,3-Difluorcyclopenten (1o2): 9,o min

Es wurden jeweils 15oµl einer ca. 5%igen Lösung von 2,2-Difluor-vinylcyclopropan 1o1 in Isopentan mit ca. 2% Cyclohexan als Standard und 1ooµl Triethylamin eingespritzt.

Die Quotienten 1o2/1o3 und (1o7+1o8)/1o3 sind in Abhängigkeit von der Zeit in den Tabellen 38 bis 41 aufgeführt.

Tabelle 38: Bestimmung von k_1/k_2 bei T = 21o,8°C

t(s)	1o2/1o3	(1o7+1o8)/1o3
45oo	23,843	8,929
69oo	21,6o1	11,237
12ooo	18,391	14,886
214oo	13,518	19,318
284oo	1o,658	21,989
436oo	6,o57	26,414
889oo	o,854	31,o43

$k_1/k_2 = 33,45$

Tabelle 39: Bestimmung von k_1/k_2 bei T = 235,9°C

t(s)	1o2/1o3	(1o7+1o8)/1o3
15oo	19,8o8	7,583
29oo	15,941	11,3o8
48oo	12,224	14,8o7
67oo	9,253	17,563
112oo	4,363	22,oo9

k_1/k_2 = 28,o1

Tabelle 4o: Bestimmung von k_1/k_2 bei T = 255,9°C

t(s)	1o2/1o3	(1o7+1o8)/1o3
8oo	18,o77	5,821
15oo	14,668	8,993
22oo	11,693	11,7o6
29oo	9,o68	14,o7o
36oo	6,896	16,o64
43oo	5,1o9	17,682
543o	-3,o1o	19,583

k_1/k_2 = 24,5o

Tabelle 41: Bestimmung von k_1/k_2 bei T = 27o,4°C

t(s)	1o2/1o3	(1o7+1o8)/1o3
1oo	19,584	2,174
7oo	13,194	8,217
13oo	8,446	12,531
19oo	5,o65	15,6o7
25oo	2,68o	17,42o
42oo	o,493	19,182

k_1/k_2 = 22,23

Die aus den Tabellen 3o bis 41 erhaltenen Daten sind in der Tabelle 42 zusammengefaßt.

Tabelle 42: Zusammenfassung der kinetischen Daten der Umlagerung von 1o1

T(°C)	$(k_1+k_2)(s^{-1})$	k_1/k_2
2o3,1	$1,9o56 \cdot 1o^{-5}$	(35,61)
21o,8	$(3,6o27 \cdot 1o^{-5})$	33,45
217,2	$6,o9o8 \cdot 1o^{-5}$	(31,94)
228,2	$1,4247 \cdot 1o^{-4}$	(29,47)
235,9	$(2,5332 \cdot 1o^{-4})$	28,o1
237,1	$2,7192 \cdot 1o^{-4}$	(27,69)
247,o	$5,617 \cdot 1o^{-4}$	(25,89)
255,9	$(1,o497 \cdot 1o^{-3}$	24,5o
258,2	$1,2o55 \cdot 1o^{-3}$	(24,o7)
267,o	$2,266 \cdot 1o^{-3}$	(22,78)
27o,4	$(2,7559 \cdot 1o^{-3}$	22,23

Die in Klammern angegebenen Werte sind mit den Arrheniusgleichungen für (k_1+k_2) bzw. k_1/k_2 berechnet.

$$(k_1+k_2) = 5,4375 \cdot 1o^{12} \exp \frac{-38,o37 \text{ kcal/mol}}{RT} \ (s^{-1})$$

$$k_1/k_2 = o,8167 \exp \frac{3,5723 \text{ kcal/mol}}{RT}$$

Hydrierung von 2,2-Difluor-vinylcyclopropan (1o1)

Zu einer Lösung von 2ooµl 2,2-Difluor-vinylcyclopropan in einem ml Isopentan wurde eine Spatelspitze Pd/C gegeben, das Kölbchen mit fl. N_2 auf -196°C gekühlt, evakuiert und dann mit Wasserstoff "belüftet". Die Hydrierung erfolgte nur sehr langsam, und nach ca. 3h konnten mehrere nicht identifizierte Primärprodukte nachgewiesen werden, die jedoch nach ca. 5 Std. zugunsten eines gegenüber weiterer Hydrierung stabilen neuen Produktes verschwanden.
Dieses Hauptprodukt wurde abgetrennt und durch seine spektroskopischen Eigenschaften als das 2,2-Difluorpentan (112) identifiziert.

Säule: 2,5m 1o% Dinitril 5o°C 9oml He/min

R_t 2,2-Difluor-vinylcyclopropan (1o1): 5,4 min
R_t 2,2-Difluorpentan (112): 8,5 min

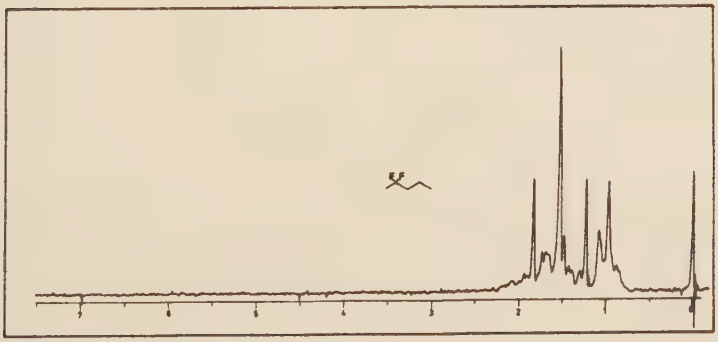


Abb. 44: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 2,2-Difluorpentan (112) (CCl_4)

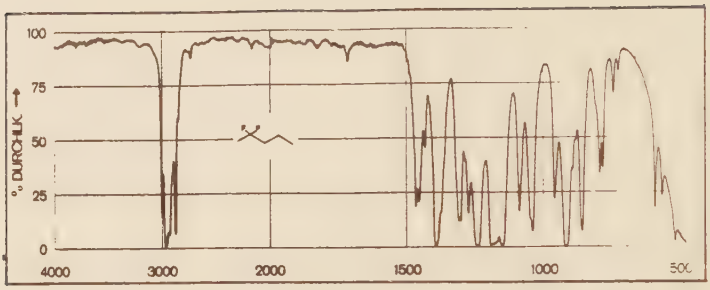


Abb. 45: IR-Spektrum von 2,2-Difluorpentan (112) (Film)

Massenspektrum von 112: 88(M^+-HF,2o%); 83(23%); 69(36%); 56(37%); 39(1oo%);

Bei Verwendung von Pt/C als Katalysator blieb die Hydrierung auf der Stufe des 2,2-Difluor-ethylcyclopropans stehen.

^{1}H-NMR: komplexes Multiplett 1,7-o,8 ppm; intensivste Linien bei 1,o5 ppm (t?,J=5,5 Hz)
Spitze eines Multipletts bei 1,5 ppm

IR(Film) (cm^{-1}): 3o1o(m); 296o(s); 293o(s); 287o(s); 147o(vs); 1385(s); 133o(s); 129o(s); 126o(s); 121o(vs); 116o(m); 113o(m); 111o(m); 1o3o(s); 1ooo(s); 96o(s); 945(s); 89o(s); 8o5(m); 7o5(m);

Massenspektrum: 86(M^+-HF,3%); 72(33%); 47(11%); 37(1oo%);

Hydrierung des 3,3-Difluorcyclopentens (1o2)

Wie zuvor beim 2,2-Difluor-vinylcyclopropans (1o1) beschrieben, wurden 1ooµl 3,3-Difluorcyclopenten (1o2) in 4ooµl Isopentan mit Pd/C als Katalysator hydriert. Die Reaktion verlief einheitlich zum 1,1-Difluorcyclopentan (118).

Säule: 2,5m 1o% Dinitril 65°C 9oml He/min
R_t Isopentan: 1,o min
R_t 1,1-Difluorcyclopentan (118): 6,3 min

Das ^{1}H-NMR Spektrum von 118 (Abb. 46) wurde bereits in der Literatur[126] erwähnt.

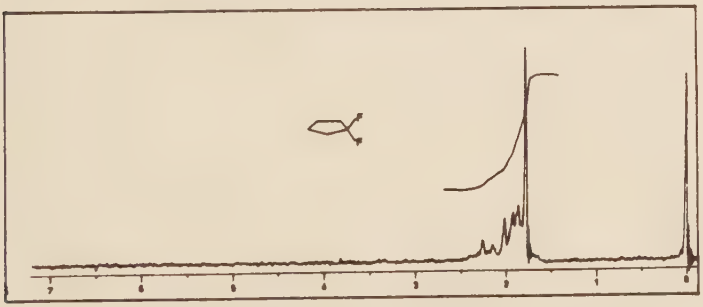


Abb. 46: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 1,1-Difluorcyclopentan (118) (CCl_4)

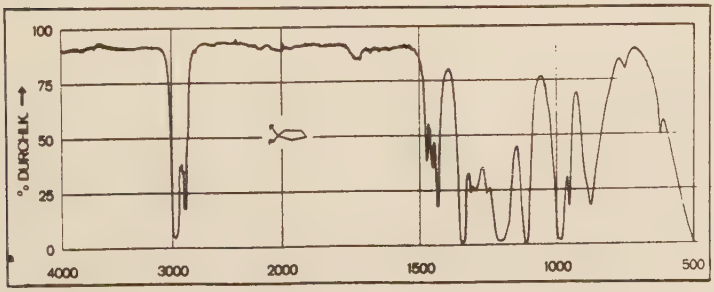
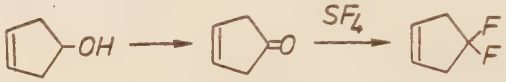


Abb. 47: IR-Spektrum von 1,1-Difluorcyclopentan (118) (Film)

Massenspektrum von 118: 1o6(M^+,8%); 77(45%); 55(31%); 42(1oo%);

Versuche zur Darstellung von 4,4-Difluorcyclopenten

Es wurde zunächst versucht, 4,4-Difluorcyclopenten (103) auf folgendem Weg zu synthetisieren.



173 174 103

a) Oxidation von Cyclopent-1-en-4-ol (173)
Nach der Vorschrift von Corey [127] wurde zu einer Aufschlämmung von 75g Pyridiniumchlorochromat (35 mmol) in 25oml trockenem Methylenchlorid 2og Cyclopentenol (173) (24 mmol) gegeben und die Mischung 1,5 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung erwärmte sich und begann zu sieden. Dabei färbte sich die Lösung schwarz. Nach beendeter Reaktion wurde abdekantiert und der teerige schwarze Rückstand mit 4 mal 25ml trockenem Ether extrahiert.
Die vereinigten organischen Phasen wurden über eine 2ocm lange Florisil-Schicht filtriert und die Lösungsmittel abdestilliert.
Destillation des Rückstands lieferte 6,4g (33% d.Th.) Cyclopentenon 174. (K_{30}~34-36°C)

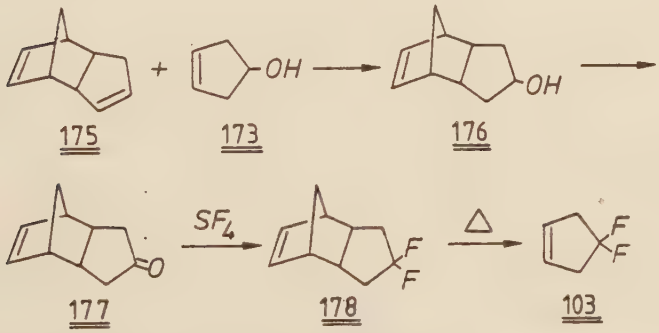
^{1}H-NMR von 174 (CCl_4): 5,9 ppm (s,2H); 2,7ppm (s,4H)

b) Umsetzung von Cyclopentenon (174) mit SF_4
3g Cyclopentenon (174) (36,5 mmol) in 6oml trockenem Methylenchlorid wurden in einem Autoklaven mit 4,32g Schwefeltetrafluorid (4o mmol) 6 Std. auf 6o°C erhitzt. Danach wurde die Reaktionsmischung in 1ooml Eiswasser gegeben, die organische Phase abgetrennt und über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert. Dann wurde das Methylenchlorid mit einer 3ocm Füllkörperkolonne abdestilliert. Das ^{1}H-NMR Spektrum des Rückstandes zeigte im wesentlichen nur Ausgangsmaterial und keine charakteristischen Signale von 103.

c) Umsetzung von 174 mit SF_4 (2o Std, 6o°C)
Wie unter b) wurden 3g Cyclopentenon 174 und 4,32g SF_4 in 6oml trockenem Methylenchlorid in einem Autoklaven nun 2o Std. bei 6o°C erhitzt. Auch nun konnte nach Aufarbeitung keine Bildung von 1o3 beobachtet werden.

d) Umsetzung von 174 mit SF_4 und 3 Tropfen Wasser
Versuch c) wurde wiederholt, wobei diesmal als Katalysator zusätzlich 3 Tropfen Wasser zugegeben wurden. Nach 2o Std. hatte sich eine teerige Masse gebildet, die nicht weiter aufgearbeitet wurde.

Da möglicherweise die Doppelbindung von 174 bei der säurekatalysierten SF_4-Reaktion für die Teerbildung bei Versuch d) verantwortlich ist, wurde ein anderer Weg verfolgt.



175 173 176

177 178 103

e) Addition von Cyclopentenol (173) an Cyclopentadien
Da eine direkte Addition von Cyclopentenol an Cyclopentadien nur zu Cyclopentadien-Dimeren führte, wurden nach der Literatur[128] 21g Cyclopentenol (173) (25 mmol) und 11,5g Cyclopentadien-Dimer (175) (87 mmol) in einem Autoklaven 4 Std. auf 2oo°C erhitzt.
Die hochviskose Masse wurde mit 1ooml Ether extrahiert, mit $MgSO_4$ getrocknet und der Ether abgezogen.
Destillation des Rückstandes im Ölpumpenvakuum lieferte 6,25g (3o,8% d.Th.) eines Öls, welches bei Raumtemperatur zu weißen Kristallen erstarrte.

^{1}H-NMR von (176) (CCl_4) (Isomerengemisch): o,8-2,2ppm (m, Spitze bei 1,5ppm); 2,4ppm (m); 2,7ppm (m); 3,4 ppm (s); 4,2ppm (m); 5,8-6,3ppm (m, 2 Dubletts erkennbar, 5,9ppm und 6,2ppm~1:3);

f) Oxidation des Isomerengemisches (176)
Analog zur Reaktion a) wurden 12g 176 und 35g Pyridiniumchlorochromat in 15oml Methylenchlorid 1,5 Std. gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Statt Florisil wurde neutrales Aluminiumoxid zur Filtration verwendet. Nach Destillation wurden 8,2g (69% d.Th.) einer viskosen Flüssigkeit erhalten, die für die Umsetzung mit SF_4 eingesetzt wurden.

^{1}H-NMR von 177 (CCl_4): 6,o3ppm (s); 2,88ppm (m); 2,73ppm (m); 2,o ppm(m); 1,72ppm 1,42ppm (m);

Massenspektrum von 177: 148(M^+,5%); 66(1oo%);

g) Umsetzung von 177 mit SF_4
Analog zur Reaktion d) wurden 3g 177 (2o,3mmol) in 6oml trockenem Methylenchlorid mit 3 Tropfen Wasser und 2,5g SF_4(23 mmol) 4 Std. auf 6o°C erhitzt.
Nach der Aufarbeitung enthielt der Rückstand laut ^{1}H-NMR Spektrum nur Ausgangsmaterial und kein gewünschtes Produkt 178.

Eine Wiederholung unter veränderten Reaktionsbedingungen (6o°C, 2o Std.) führte auch nicht zu 178.

Addition von Difluorcarben an cis-Piperylen

Die folgende Verfahrensweise erwies sich für die Difluorcarben-Addition nach Burton als am geeignetsten.
Kaliumfluorid wurde in einer Porzellanschale mit dem Bunsenbrenner erhitzt und in einem Trockenschrank bei ca. 180°C aufbewahrt.
Für die folgende Umsetzung wurden von diesem Vorrat 20,1g (0,34mol) abgewogen, möglichst heiß fein pulverisiert und in den für die Reaktion verwendeten 500ml Dreihalskolben unter Argon eingefüllt.
Der Kolben wurde dann unter Ölpumpenvakuum (Schutzscheibe) mit einem Heißluftfön (600°C) 4 Std. lang erhitzt. Nach dieser Trocknung war das Kaliumfluorid feinpulvrig und klumpenfrei.
Die Apparatur wurde mit trockenem Argon gefüllt und 160ml frisch über $LiAlH_4$ destilliertes Triglyme zugegeben. Nachdem ein KPG-Rührer installiert worden war, wurden 21,69g Triphenylphosphin (83mmol) und 5,9g cis-Piperylen (87mmol) eingefüllt und ca. 1omin heftig gerührt.
Danach wurden 17,43g Difluordibrommethan (83mmol) zugegeben, worauf sich ein dicker weißer Niederschlag bildete. Der Kolbeninhalt erwärmte sich und nach ca. 3omin war eine dunkelbraune Färbung zu beobachten.
Die Mischung wurde 3 Tage heftig gerührt und dann die leichtflüchtigen Anteile in eine auf -196°C gekühlte Falle übergeschwitzt. (Ölpumpenvakuum)
Es wurden 4,65g eines Gemisches aus ca. 3o% cis-Piperylen, ca. 2o% cis-2,2-Difluor-3-methyl-vinylcyclopropan (1$\underline{0}\underline{0}$2) und ca. 5o% cis-Propenyl-2,2-difluorcyclopropan (1$\underline{1}\underline{1}$1) erhalten.
Diese Ausbeuten (ca. 35% d.Th. bezogen auf Difluordibrommethan bzw. ca. 4o% d.Th. bezogen auf umgesetztes cis-Piperylen) waren gut reproduzierbar.

Die Mischung wurde gaschromatographisch aufgearbeitet.

Säule: 5m 1o% Siliconöl QF1, 5o°C, 7o ml He/min

R_t cis-Piperylen: 3,7 min
R_t cis-2,2-Difluor-3-methyl-vinylcyclopropan (1o9): 9,2 min
R_t cis-Propenyl-2,2-difluorcyclopropan (111): 11,2 min

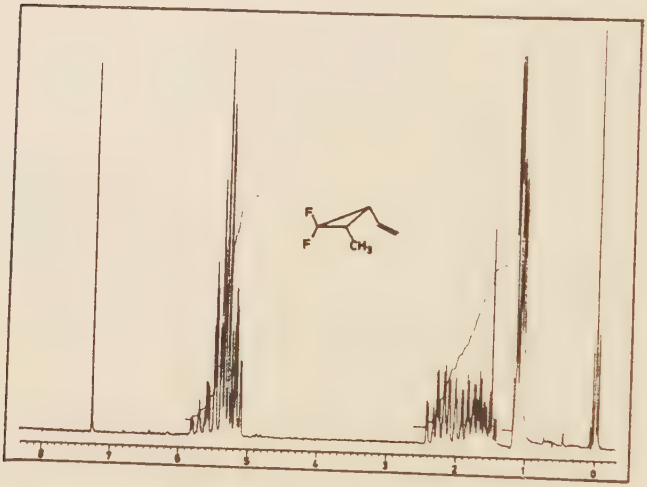


Abb. 48: 8o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von cis-2,2-Difluor-3-methyl-vinylcyclopropan (1o9) ($CDCl_3$)

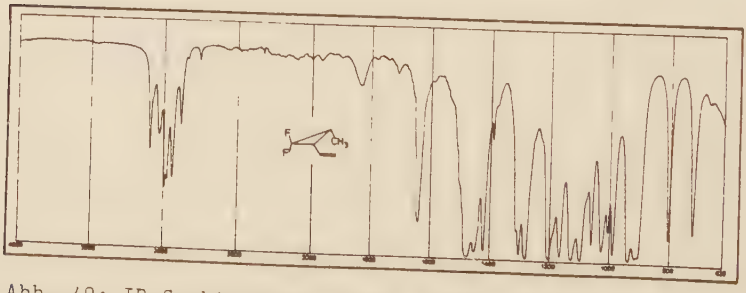


Abb. 49: IR-Spektrum von cis-2,2-Difluor-3-methyl-vinylcyclopropan (1o9) (Film)

Massenspektrum von 1o9: 118(M^+,35%); 1o3(1oo%); 77(53%); 67(41%); 39(6o%);

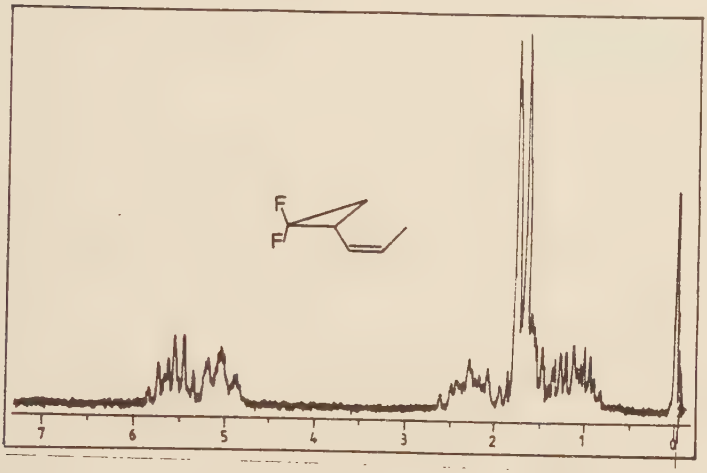


Abb. 5o: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von cis-Propenyl-2,2-difluor-cyclopropan (111) (CCl_4)

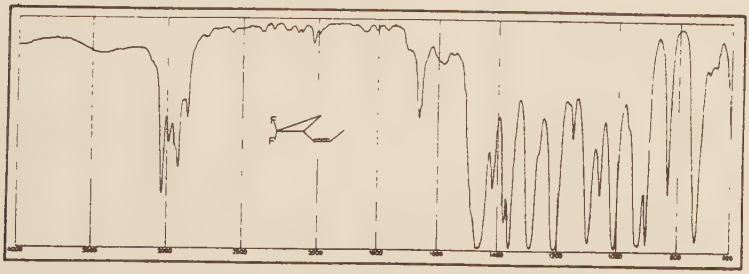


Abb. 51: IR-Spektrum von cis-Propenyl-2,2-difluor-cyclopropan (111) (Film)

Massenspektrum von 111: 118(M^+,55%); 1o3(1oo%); 77(43%); 67(47%); 39(6o%);

Präparative Thermolyse von cis-2,2-Difluor-3-methyl-vinylcyclopropan (1o9)

Die präparative Thermolyse wurde durch Einspritzen von jeweils 1ooµl 1o9 in den auf ca. 26o°C aufgeheizten Injektorblock eines präparativen Gaschromatographen durchgeführt.

Säule: 2,5m 1o% Carbowax 2om; 5o°C, 8o ml He/min

R_t cis-2,2-Difluor-3-methyl-vinylcyclopropan (1o9): 3,o min
R_t cis-3,3-Difluor-hexa-1,4-dien (11o): 3,7 min

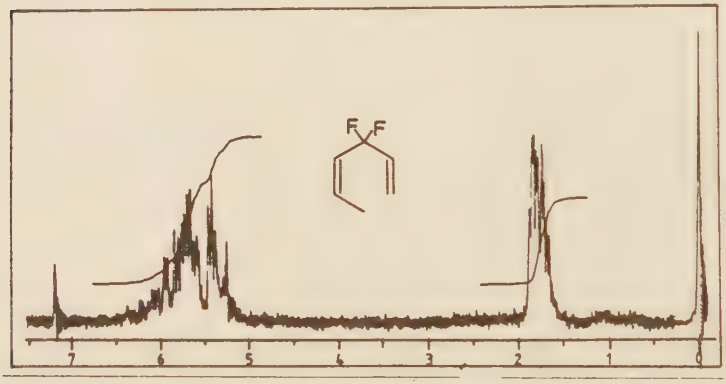


Abb. 52: 6o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von cis-3,3-Difluor-hexa-1,4-dien (11o) ($CDCl_3$)

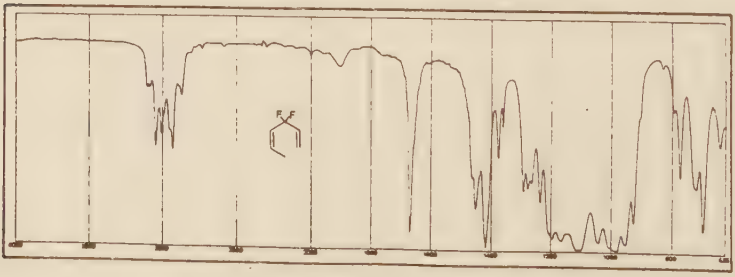


Abb. 53: IR-Spektrum von cis-3,3-Difluor-hexa-1,4-dien (11o) (Film)

Massenspektrum von 11o: 118(M^+,4o%); 1o3(1oo%); 9o(45%); 77(78%); 67(31%); 51(53%); 39(72%);

Kinetik der Umlagerung von cis-2,2-Difluor-3-methyl-vinylcyclopropan (1o9)

Die Kinetik wurde mit derselben Apparatur wie auf S. 131 beschrieben durchgeführt.
Es wurden jeweils 25oµl einer ca. 5%igen Lösung von 1o9 in Pentan, die ca. 2% Cycloheptan als Standard enthielt, in die evakuierte Apparatur eingespritzt.

Analytik: 35m Glaskapillarsäule Marlophen 3o°C

R_t Pentan: 3,3 min
R_t cis-2,2-Difluor-3-methyl-vinylcyclopropan (1o9): 5,2 min
R_t 3,3-Difluor-hexa-1,4-dien (11o): 5,6 min
R_t Cycloheptan: 7,o min

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 43 bis 48 zusammengefaßt.

Tabelle 43: Umlagerung von 1o9 bei T = 74,7°C

t(s)	$\frac{1o9}{\text{Standard}}$	% 1o9
1oo	2,2673o	99,88
12oo	2,23375	98,4o
66oo	2,o6636	91,o3
132oo	1,87515	82,61
223oo	1,64886	72,64
329oo	1,41388	62,29
475oo	1,15o68	5o,69
931oo	o,59952	26,41
1152oo	o,43467	19,15

$$k = (1,4331 \pm o,oo15) \cdot 1o^{-5} s^{-1}$$

Tabelle 44: Umlagerung von 1o2 bei T = 89,1°C

t(s)	$\frac{1o2}{\text{Standard}}$	% 1o2
1oo	2,3o19o	99,23
8oo	2,21374	95,43
16oo	2,11579	91,21
25oo	1,99853	86,16
37oo	1,862o1	8o,27
5ooo	1,72942	74,55
67oo	1,55948	67,23
88oo	1,38855	59,86
1o5oo	1,25143	53,95
165oo	o,882o3	38,o2
225oo	o,61973	26,72
281oo	o,4452o	19,19
384oo	o,24194	1o,43

$$k = (5{,}8775 \pm o{,}oo62) \cdot 1o^{-5} s^{-1}$$

Tabelle 45: Umlagerung von 1o2 bei T = 98,o°C

t(s)	$\frac{1o2}{\text{Standard}}$	% 1o2
1oo	2,28184	98,65
7oo	2,1o367	9o,95
13oo	1,93877	83,82
19oo	1,79489	77,6o
25oo	1,65893	71,72
31oo	1,5o764	65,18
37oo	1,41832	61,32
44oo	1,28135	55,4o
5ooo	1,164o5	5o,33
56oo	1,o7164	46,33
77oo	o,81o6o	35,o5
152oo	o,29641	12,82

$$k = (1{,}355o \pm o{,}oo55) \cdot 1o^{-5} s^{-1}$$

Tabelle 46: Umlagerung von 1ǫ9 bei T = 1o6,8°C

t(s)	$\frac{1ǫ9}{\text{Standard}}$	% 1ǫ9
1oo	2,23639	97,45
7oo	1,86o22	81,o6
13oo	1,55448	67,74
19oo	1,29315	56,35
25oo	1,o8836	47,43
31oo	o,9112o	39,71
37oo	o,75964	33,1o
43oo	o,63182	27,53
49oo	o,52471	22,86
55oo	o,4433o	19,32
67oo	o,311o3	13,55

$k = (2,992o \pm o,oo72) \cdot 1o^{-4} s^{-1}$

Tabelle 47: Umlagerung von 1ǫ9 bei T = 117,2°C

t(s)	$\frac{1ǫ9}{\text{Standard}}$	% 1ǫ9
1oo	2,16266	92,8o
6oo	1,51919	65,19
12oo	o,98683	42,34
18oo	o,63834	27,39
24oo	o,41317	17,73
3ooo	o,26988	11,58
36oo	o,17561	7,54

$k = (7,188 \pm o,o11) \cdot 1o^{-4} s^{-1}$

Tabelle 48: Umlagerung von 1,2,9 bei T = 125,2°C

t(s)	1,2,9 / Standard	% 1,2,9
100	1,99182	87,62
700	0,86663	38,12
1300	0,38063	16,74
1900	0,16763	7,37
2500	0,07389	3,25

$$k = (1{,}3719 \pm 0{,}0025) \cdot 10^{-3}\,s^{-1}$$

Präparative Hydrierung von cis-2,2-Difluor-3-methyl-vinylcyclopropan (1o9)

2ooµl 1o9 in 1ml Isooctan wurden mit Pd/C als Katalysator 2 Std. hydriert. Danach war das Ausgangsmaterial vollständig zu einem Gemisch hydriert, das auf der verwendeten Tri-2,4-xylylphosphat-Säule zwei Peaks zeigte.

Säule: 4m 1o% Tri-2,4-xylylphosphat, 7o°C, 9oml He/min

R_t Isooctan: 4,5 min
R_t cis-1,1-Difluor-2-ethyl-3-methyl-cyclopropan + 3,3-Difluorhexan: 5,7 min
R_t ?: 6,4 min

Das Hauptprodukt des 1. Peaks war das cis-1,1-Difluor-2-ethyl-3-methyl-cyclopropan (179).

^{1}H-NMR von 179 (8o MHz, $CDCl_3$): 1,2-1,9ppm (m, 4H);
o,8-1,2ppm (m, 6H);

^{19}F-NMR von 179: 2 Dubletts $\Delta\nu$ = 243o Hz, $J_{F,F}$ = 155 Hz
Das Dublett bei tieferem Feld ist weiter aufgespalten (F_{cis} zu den H-Atomen)

Neben diesem Dublett ist im ^{19}F-NMR Spektrum das Signal einer weiteren Verbindung zu erkennen (ca. 1o%, 2o8o Hz tieffeldverschoben gegenüber dem tieferliegenden Dublett). Die Feinaufspaltung ähnelt einem Quintett ($J_{F,H}$ = 16 Hz) Das ^{1}H-NMR Spektrum zeigt keine Signale unterhalb 1,9 ppm, so daß Strukturelemente wie $-CF_2H$ oder $-CH_2F$ ausgeschlossen werden können. Diesem Produkt wurde die Struktur des 3,3-Difluorhexans (115) zugeordnet.
Dieses Produkt bildete sich nahezu quantitativ unter den Bedingungen der Hydrierwärmebestimmung von 1o9.

Der zweite Peak mit einer Retentionszeit von 6,4 min zeigte ein komplexes ^{1}H-NMR Spektrum, mit Absorptionen bei 3,8 und 3,5 ppm, die möglicherweise auf Monofluorprodukte hindeuten. Eine eindeutige Identifizierung war nicht möglich.

Präparative Thermolyse von cis-Propenyl-2,2-difluor-cyclopropan (111)

Die präparative Thermolyse von 111 erfolgte durch Einspritzen von 2ooµl 111 in ein evakuiertes, mit Quarzsplittern gefülltes und auf 6oo°C erhitztes Quarzrohr (Länge ca. 5ocm). Die Produkte wurden bei -196°C aufgefangen und anschließend gaschromatographisch aufgetrennt.
Säule: 4m 1o% Tri-2,4-xylylphosphat, 7o°C, 6oml He/min

R_t cis-Piperylen (126): 5,5 min
R_t 4,4-Difluor-3-methyl-cyclopenten (124): 11,3 min
R_t cis-5,5-Difluor-hexa-1,3-dien (125): 12,7 min
R_t 3,3-Difluor-5-methyl-cyclopenten (123): 14,2 min

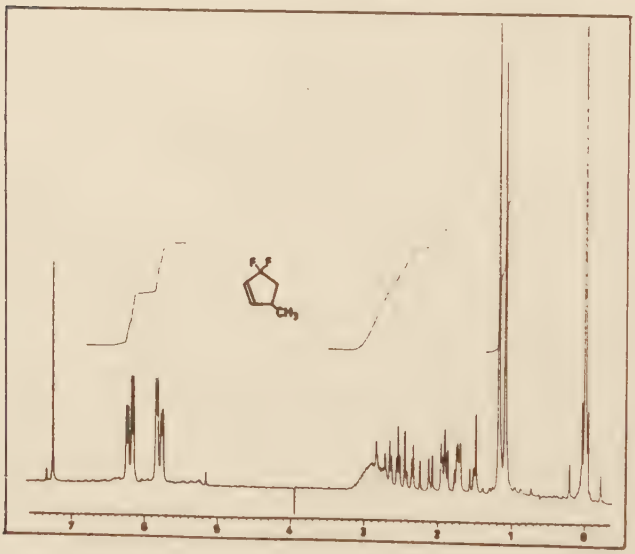


Abb. 54: 8o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 3,3-Difluor-5-methyl-cyclopenten (123) ($CDCl_3$)

^{19}F-NMR von 123: 2 Dubletts $\Delta\nu$ ~ 350 Hz, $J_{F,F}$ ~ 250 Hz
Das tieferliegende Dublett ist zu 6 Linien aufgespalten (triplettiertes Dublett J_d ~ 17 Hz, J_t ~ 5 Hz), das höherliegende zu einem doppelten, dublettierten Dublett ($J_{F,cis-H}$ ~ 20 Hz, $J_{F,trans-H}$ ~ 14 Hz, $J_{F,vinyl-H}$ ~ 5 Hz)

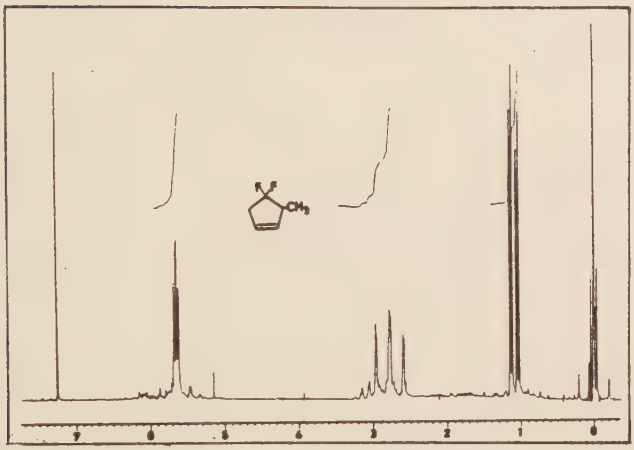


Abb. 55: 80 MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 4,4-Difluor-3-methyl-cyclopenten (124) ($CDCl_3$)

^{19}F-NMR von 124: 2 Dubletts $\Delta\nu$ ~ 1000 Hz, $J_{F,F}$ = 224 Hz
mit komplexer Feinaufspaltung

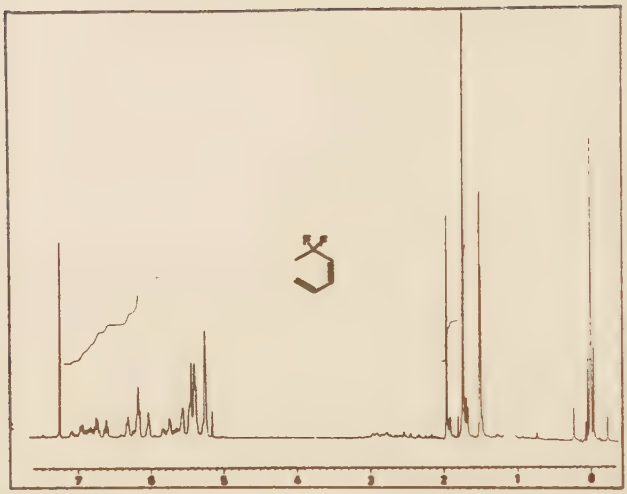


Abb. 56: 80 MHz ^{1}H-NMR Spektrum von cis-5,5-Difluor-hexa-1,3-dien (125) ($CDCl_3$)

^{19}F-NMR Spektrum von 125: Dublettiertes Quartett

$J_{F,CH_3} \sim 18$ Hz, $J_{F,vinyl-H} \sim 15$ Hz

Kinetik der Umlagerung von cis-Propenyl-2,2-difluor-cyclopropan (111)

Die Kinetik der Umlagerung von 111 wurde mit Pentan als Stoßpartner und Cyclohexan als internem Standard verfolgt. Es wurden jeweils 25oµl einer etwa 5%igen Lösung von 111 in Pentan in die evakuierte Apparatur eingespritzt.

Analytik: 4om Tri-2,4-xylylphosphat Glaskapillarsäule 35°C

R_t Pentan: 3,6 min
R_t cis-Piperylen (126): 4,3 min
R_t Cyclohexan: 5,6 min
R_t 4,4-Difluor-3-methyl-cyclopenten (124): 7,8 min
R_t cis-Propenyl-2,2-difluor-cyclopropan (111): 8,6 min
R_t cis-5,5-Difluor-hexa-1,3-dien (125): 9,o min
R_t 3,3-Difluor-5-methyl-cyclopenten (123): 9,5 min

Die Abnahme von 111 wurden gegen Standard verfolgt und lieferte die in den Tabellen 49 bis 55 aufgeführten Ergebnisse.

Tabelle 49: Abnahme von 111 bei T = 262,2°C

t(s)	$\frac{111}{\text{Standard}}$	% 111
146oo	1,6o998	8o,9o
249oo	1,37897	69,3o
341oo	1,2o23o	6o,42
58ooo	o,8498o	42,7o
886oo	o,54164	27,22

$$k = (1,469o \pm o,oo41) \cdot 1o^{-5} s^{-1}$$

Tabelle 5o: Abnahme von $\underline{\underline{111}}$ bei T = 273,2°C

t(s)	$\frac{\underline{\underline{111}}}{\text{Standard}}$	% $\underline{\underline{111}}$
1oo	1,98454	99,36
23oo	1,85380	92,82
45oo	1,72256	86,25
76oo	1,55069	77,64
11ooo	1,38508	69,35
197oo	1,03412	51,78
289oo	o,76196	38,15
466oo	o,42306	21,18

$$k = (3,3321 \pm o,oo46) \cdot 1o^{-5} s^{-1}$$

Tabelle 51: Abnahme von $\underline{\underline{111}}$ bei T = 286,2°C

t(s)	$\frac{\underline{\underline{111}}}{\text{Standard}}$	% $\underline{\underline{111}}$
1oo	1,98194	99,14
11oo	1,82637	91,36
22oo	1,65784	82,93
36oo	1,46483	73,27
54oo	1,25540	62,8o
85oo	o,96279	48,16
173oo	o,45211	22,61
217oo	o,31186	15,6o

$$k = (8,577 \pm o,o13) \cdot 1o^{-5} s^{-1}$$

Tabelle 52: Abnahme von $\underline{\underline{111}}$ bei T = 297,o°C

t(s)	$\frac{\underline{\underline{111}}}{\text{Standard}}$	% $\underline{\underline{111}}$
1oo	1,961oo	98,11
11oo	1,63933	82,o1
21oo	1,36o82	68,o8
32oo	1,1o9o6	55,48
45oo	o,86967	43,51
63oo	o,62788	31,41
88oo	o,39800	19,91

$$k = (1,8372 \pm o,oo45) \cdot 1o^{-4} s^{-1}$$

Tabelle 53: Abnahme von $\underline{\underline{111}}$ bei T = 3o9,6°C

t(s)	$\frac{\underline{\underline{111}}}{\text{Standard}}$	% $\underline{\underline{111}}$
1oo	1,9o824	96,o2
9oo	1,35277	68,o7
18oo	o,91258	45,92
27oo	o,62oo7	31,2o
38oo	o,38777	19,51
49oo	o,24235	12,19

$$k = (4,3oo5 \pm o,oo89) \cdot 1o^{-4} s^{-1}$$

Tabelle 54: Abnahme von 111 bei T = 321,6°C

t(s)	$\frac{111}{\text{Standard}}$	% 111
1oo	1,8o673	92,1o
9oo	o,85155	43,4o
17oo	o,4oo67	2o,42
25oo	o,19283	9,83
33oo	o,o9367	4,77

$k = (9,255 \pm o;o52) \cdot 1o^{-4} s^{-1}$

Tabelle 55: Zusammenfassung der k-Werte der Abnahme von 111

T(°C)	k (s^{-1})
262,2	(1,4o9o±o,oo41)·1o^{-5}
273,2	(3,332 ±o,oo46)·1o^{-5}
286,2	(8,577 ±o,o13)·1o^{-5}
297,o	(1,837 2±o,oo45)·1o^{-4}
3o9,6	(4,3oo5±o,oo89)·1o^{-4}
321,6	(9,255 ±o,o52)·1o^{-4}

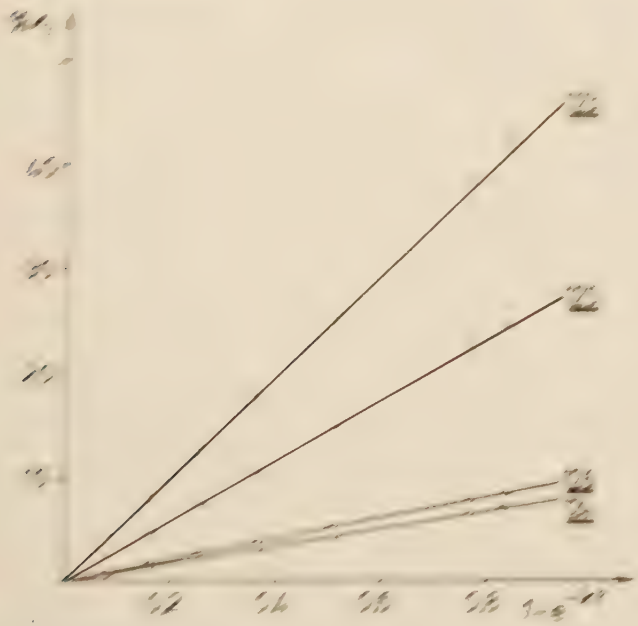


Tabelle 56: Produkte der Umlagerung von 111 bei T=262,2°C

t(s)	% 123	% 124	% 125	% 126	$1-e^{-kt}$
14600	8,78	1,41	5,69	1,50	0,1930
24900	14,08	2,30	9,09	2,43	0,3063
34100	18,27	2,97	11,94	3,14	0,3940
58000	27,26	4,49	17,29	4,56	0,5741
88600	35,45	5,91	22,16	5,85	0,7279
k_i/k (%)	50,11	8,24	32,96	8,68	

Tabelle 57: Produkte der Umlagerung von 111 bei T=273,2°C

t(s)	% 123	% 124	% 125	% 126	$1-e^{-kt}$
2300	3,33	0,54	2,09	0,68	0,0738
4500	6,28	1,05	3,99	1,25	0,1392
7600	10,29	1,74	6,42	1,97	0,2237
11000	14,31	2,38	8,83	2,77	0,3069
19700	23,00	3,80	14,26	4,30	0,4813
28900	30,14	4,99	18,66	5,46	0,6182
46600	39,01	6,60	24,27	6,90	0,7883
k_i/k (%)	50,53	8,67	29,59	9,32	

Tabelle 58: Produkte der Umlagerung von 111 bei T=286,2°C

t(s)	% 123	% 124	% 125	% 126	$1-e^{-kt}$
1100	4,12	0,68	2,50	0,92	0,0900
2200	7,96	1,36	4,76	1,82	0,1720
3600	12,45	2,13	7,34	2,75	0,2657
5400	17,68	3,03	10,39	3,85	0,3707
8500	25,11	4,30	14,71	5,32	0,5176
17300	38,69	6,64	22,60	7,76	0,7732
21700	42,60	7,32	24,82	8,36	0,8445
k_i/k (%)	50,53	8,82	29,59	11,05	

Tabelle 59: Produkte der Umlagerung von 111 bei T=297,o°C

t(s)	% 123	% 124	% 125	% 126	$1-e^{-kt}$
1oo	o,81	o,12	o,49	o,21	o,o182
11oo	8,46	1,48	4,91	2,o9	o,183o
21oo	15,11	2,66	8,64	3,69	o,32o1
32oo	21,4o	3,75	12,23	5,o5	o,4445
45oo	27,49	4,81	15,43	6,41	o,5625
63oo	34,o3	5,95	18,93	7,75	o,6857
88oo	4o,28	7,1o	22,23	9,oo	o,8o15
k_i/k (%)	5o,21	8,93	28,66	12,2o	

Tabelle 6o: Produkte der Umlagerung von 111 bei T=3o9,6°C

t(s)	% 123	% 124	% 125	% 126	$1-e^{-kt}$
1oo	1,95	o,36	1,o8	o,52	o,o421
9oo	15,33	2,74	8,38	4,13	o,32o9
18oo	26,43	4,76	14,27	6,92	o,5389
27oo	34,12	6,19	18,31	8,73	o,6869
38oo	4o,36	7,23	21,44	1o,39	o,8o49
49oo	44,47	7,93	23,54	11,13	o,8784
k_i/k (%)	5o,21	8,93	28,66	12,2o	

Tabelle 61: Produkte der Umlagerung von 111 bei T=321,6°C

t(s)	% 123	% 124	% 125	% 126	$1-e^{-kt}$
1oo	4,2o	o,81	2,22	1,28	o,o884
9oo	27,95	5,15	14,5o	8,1o	o,5652
17oo	39,79	7,32	2o,66	11,1o	o,7927
25oo	45,55	8,36	23,6o	12,35	o,9o11
33oo	48,24	8,92	24,93	12,95	o,9528
41oo	49,59	9,12	25,7o	13,o8	o,9775
k_i/k (%)	5o,45	9,28	26,17	14,11	

Aus den Ergebnissen der vorhergehenden Tabellen ergeben sich folgende Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 62) und Aktivierungsparameter (Tabelle 63) für die Bildung der einzelnen Produkte.

Tabelle 62: Geschwindigkeitskonstanten der Produktbildungen der Umlagerung von 111
Einheit: $1o^{-5}s^{-1}$

T(°C)	k_{123}	k_{124}	k_{125}	k_{126}
262,2	o,7361	o,121o	o,4842	o,1275
273,2	1,6777	o,2889	1,o549	o,31o5
286,2	4,3289	o,7556	2,535o	o,9467
297,o	9,2236	1,64o4	5,2648	2,2411
3o9,6	21,72o	3,8967	11,712	5,6816
321,6	46,691	8,5886	24,22o	13,o59

Tabelle 63: Aktivierungsparameter der Produkte der Umlagerung von 111

	E_a(kcal/mol)	A(s^{-1})
111→123	44,29±o,23	$(8,77±1,77)\cdot1o^{12}$
111→124	45,36±o,14	$(3,99±o,49)\cdot1o^{12}$
111→125	41,74±o,34	$(5,27±1,58)\cdot1o^{11}$
111→126	49,67±o,88	$(2,39±1,91)\cdot1o^{14}$

Die Fehlerangaben beziehen sich auf eine Vertrauensgrenze von 95%.

Synthese von 6,6-Difluorbicyclo[3.1.o]hex-2-en (122)

Analog der bereits beschriebenen Addition von Difluorcarben an Hexa-1,3-dien (S.124) bzw. Piperylen (S.151) wurden zu einer Lösung von 22,3g (85mmol) Triphenylphosphin in 16oml frisch über $LiAlH_4$ destilliertes Triglyme unter Argon 17,85g Difluordibrommethan (85 mmol) zugegeben und 3omin gerührt.
Danach wurden 9,9g (15ommol) frisch hergestelltes Cyclopentadien und 3og wasserfreies Kaliumfluorid (o,5mol) zugegeben und 36 Std. heftig gerührt.
Die leichtflüchtigen Anteile wurden danach bei $<1o^{-2}$ Torr übergeschwitzt und gaschromatographisch aufgetrennt. (ca. 5ml).
Hauptprodukt dieser Probe war das 6,6-Difluorbicyclo-[3.1.o]hex-2-en (122). Daneben wurden ca. 1o% Cyclopentadien und 25-3o% Fluorbenzol beobachtet.

Säule: 5m 1o% Siliconöl QF 1, 5o°C, 7oml He/min

R_t Cyclopentadien: 2,8 min
R_t Fluorbenzol: 1o,6 min
R_t 122: 13,4 min

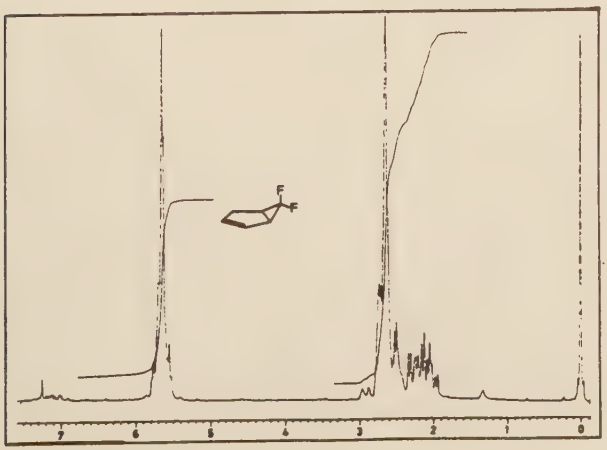


Abb. 58: 8o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 6,6-Difluorbicyclo-[3.1.o]hex-2-en (122) ($CDCl_3$)

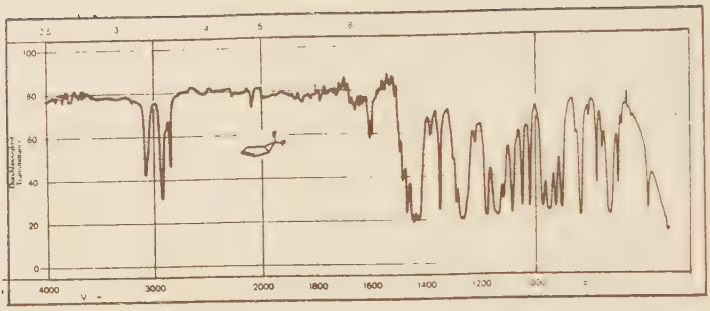


Abb. 59: IR-Spektrum von 6,6-Difluorbicyclo[3.1.0]-hex-2-en (122) (Film)

Thermolyse von 6,6-Difluorbicyclo[3.1.0]hex-2-en (122)

a) Gasphasenthermolyse

In der von Th. Schmidt[129] beschriebenen konventionellen Kinetikapparatur wurden 100µl 122 und 200µl C_6D_6 in das evakuierte System eingespritzt und 15min bei 135°C thermolysiert.

Danach wurde der Inhalt des 2ol Kolbens in einen 1l Kolben einkondensiert (-196°C, ca. 10min) und dann von diesem Kolben in einen ca. 1ml fassenden Auffangfinger. Dieses letzte Umkondensieren dauerte ca. 30 min. Gegen Ende dieser Kondensierungszeit wurden durch ein Septum noch 2mal 100µl C_6D_6 in den 1l Kolben eingespritzt und danach auf Raumtemperatur erwärmt.

Sobald das Benzol geschmolzen war, wurde mit Argon "belüftet" und der Inhalt des Fingers mit einer Spatelspitze Kaliumcarbonat versetzt. Die klare Lösung wurde sofort in ein NMR-Röhrchen gefüllt und vermessen.

Das erhaltene Spektrum ist auf S.75 (Abb.16) wiedergegeben.

Eine präparative Auftrennung dieser Probe gelang nicht. (Säule: 5m 1o% QF 1, 5o°C, 7o ml He/min). Zwar konnten auf der präparativen Säule Produktpeaks beobachtet werden, doch reichte die Konzentration nicht aus, um abgetrennte Substanz aufzufangen.

b) Gasphasenthermolyse (5oopl)
Um eine präparative Abtrennung zu ermöglichen, wurde Versuch a) mit 5oopl 122 ohne C_6D_6 wiederholt. Die Temperatur, Thermolyse- und Kondensationszeiten blieben unverändert.
Nach Auftauen des Kondensats im kleinen Finger wurde eine trübe Lösung erhalten, die im analytischen GC praktisch quantitativ aus Fluorbenzol bestand. Mit der Retentionszeit von 135 wurde kein Signal registriert und das Signal von 134 machte weniger als o,1% des Fluorbenzols aus. Daneben wurde ein bisher nicht beobachteter Peak von ca. 1% Anteil beobachtet, der nicht identifiziert werden konnte.

Säule: 6om Glaskapillarsäule QF 1, 4o°C

R_t Pentan: 5,6 min
R_t Fluorbenzol 7,8 min
R_t 122 : 8,6 min
R_t 134 : 1o,2 min
R_t ? : 13,o min
R_t 135: 15,6 min

c) Gasphasenthermolyse (analytisch)
Da erhebliche Mengen Fluorwasserstoff den Thermolysekolben möglicherweise aktiviert hatten, wurde das System durch eine Thermolyse von 2ml Dimethylallen über 2 Tage bei 35o° desaktiviert.
Danach wurden 15opl einer ca. 3% igen Lösung von 122 in Pentan 1o min bei 145°C thermolysiert.
Bei diesen kleinen Mengen konnten nun wieder beide Produkte 134 und 135 analytisch nachgewiesen werden.

d) Gasphasenthermolyse (2ooµl)
Der Versuch b) wurde wiederholt, wobei die Menge von 122 von 5ooµl auf 2ooµl reduziert wurde.
Die erhaltene Probe war nun nicht trübe und das nicht identifizierte Produkt aus Versuch b) konnte nicht mehr beobachtet werden.
Das alleinige Produkt war Fluorbenzol.

e) Gasphasenthermolyse (Zusatz von Et_3N)
Der Versuch d) wurde wiederholt, wobei zusätzlich zu den 2ooµl 122 1ooµl Triethylamin zugesetzt wurden.
Nach 1o min bei 145°C wurde wie üblich das Pyrolysat in den kleinen Finger kondensiert und analysiert.
Das Produkt 134 konnte nun in Konzentrationen von ca. o,5% nachgewiesen werden.

f) Gasphasenthermolyse (mit KOH-Röhrchen)
Da die Trübung von Versuch b) darauf hindeuten könnte, daß erst bei den hohen Konzentrationen im kleinen Finger HF-katalysierte Reaktionen ablaufen (Polymerenbildung), wurde zwischen dem 1l Kolben und dem Finger ein ca. 1ocm langes, mit KOH-Pastillen gefülltes Röhrchen (Ø ca. o,8cm) zwischengeschaltet.
Daraufhin wurde die Thermolyse mit 2ooµl 122 bei 14o°C wiederholt, doch konnte nur Fluorbenzol nachgewiesen werden.

g) Flowthermolyse (Quarzsplitter)
In einem mit Quarzsplitter gefüllten, evakuierten und auf 45o°C erhitztem Rohr (ca. 5ocm lang) wurden 2ooµl einer ca. 5%igen Lösung von 122 in Pentan pyrolysiert und die gebildeten Produkte sofort in eine Falle einkondensiert.
Die Analyse zeigte nur die Bildung von Fluorbenzol.

h) Flowthermolyse (MgO-Scherben)
Der Versuch g) wurde wiederholt, wobei statt der Quarzsplitter durch Zerschlagen von Magnesiarinnen erhaltene MgO-Scherben als Füllkörper verwendet wurden.
Auch jetzt konnte nur Fluorbenzol beobachtet werden.

i) Lösungsthermolyse
In einem Schmelzpunktröhrchen wurden 1ooµl 122 2omin auf 14o°C erhitzt. Danach hatte sich eine braune, viskose Masse gebildet, die nicht weiter analysiert wurde.

j) Wiederholung von Versuch a)
Nachträglich wurde der Versuch a) wiederholt, doch konnte das NMR-Spektrum nicht mehr reproduziert werden. Es wurde lediglich Fluorbenzol erhalten.

k) Wiederholung von Versuch c)
Die Thermolyse einer ca. 3%igen Lösung von 122 in Pentan (1ooµl) wurde in gewohnter Weise durchgeführt. Hierbei konnten die Ergebnisse von Versuch c) reproduziert werden.
Bei kleinen Konzentrationen von 122 konnten 134 und 135 analytisch nachgewiesen werden.
Präparative Mengen von 122 führen jedoch nahezu quantitativ zu Fluorbenzol.

Kinetik der Umlagerung von 6,6-Difluorbicyclo-[3.1.0]hex-2-en (122)

In üblicher Weise wurde die Umlagerung von 122 gegen Toluol als Standard verfolgt.
Es wurden jeweils 25oul einer Lösung von 6oul 122, 2oul Toluol und 2,5ml Isopentan eingespritzt.

Analytik: 6om Glaskapillarsäule QF 1, 4o°C

R_t Isopentan: 5,6 min
R_t Fluorbenzol: 7,8 min
R_t 122: 8,8 min
R_t Toluol: 9,8 min
R_t 134: 1o,4 min
R_t 135: 16,2 min

Die Abnahme von 122 gegenüber dem zugesetzten Standard ist in den Tabellen 64 bis 69 aufgeführt.

Tabelle 64: Abnahme von 122 bei T = 89,3o°C

t(s)	122 / Standard
1oo	2,22488
18ooo	1,93748
685oo	1,33oo2
9oooo	1,13411
1164oo	o,92268
1645oo	o,6436o
1976oo	o,49845
2464oo	o,346oo

$k = (7,559 \pm o,o14) \cdot 1o^{-6} s^{-1}$

Tabelle 65: Abnahme von $\underline{\underline{122}}$ bei T = 1o3,45°C

t(s)	$\frac{\underline{\underline{122}}}{\text{Standard}}$
1oo	2,21492
18oo	2,o8o96
49oo	1,85563
73oo	1,7oo69
1o1oo	1,536oo
173oo	1,19181
217oo	1,o2oo1
443oo	o,439o7

$k = (3,649 \pm o,o17) \cdot 1o^{-5} s^{-1}$

Tabelle 66: Abnahme von $\underline{\underline{122}}$ bei T = 114,72°C

t(s)	$\frac{\underline{\underline{122}}}{\text{Standard}}$
1oo	2,1325o
12oo	1,89715
27oo	1,59o13
4ooo	1,36197
55oo	1,14413
84oo	o,81364
14ooo	o,42553
1712o	o,29221

$k = (1,1691 \pm o,oo3o) \cdot 1o^{-4} s^{-1}$

Tabelle 67: Abnahme von $\underline{\underline{122}}$ bei T = 126,36°C

t(s)	$\frac{\underline{\underline{122}}}{\text{Standard}}$
1oo	2,13o5o
9oo	1,57387
17oo	1,16622
25oo	o,8681o
33oo	o,63615
41oo	o,47213
49oo	o,35o16
57oo	o,261oo

$k = (3,7552 \pm o,oo77) \cdot 1o^{-4} s^{-1}$

Tabelle 68: Abnahme von $\underline{\underline{122}}$ bei T = 135,16°C

t(s)	$\frac{\underline{\underline{122}}}{\text{Standard}}$
1oo	2,o4155
9oo	1,o1565
17oo	o,5o144
25oo	o,25o61
33oo	o,12452
41oo	o,o6174

$k = (8,7439 \pm o,oo8o) \cdot 1o^{-4} s^{-1}$

Tabelle 69: Zusammenstellung der k-Werte

T(°C)	$k(s^{-1})$
89,3o	$(7,559 \pm o,o14) \cdot 1o^{-6}$
1o3,45	$(3,649 \pm o,o17) \cdot 1o^{-5}$
114,72	$(1,1691 \pm o,oo3o) \cdot 1o^{-4}$
126,36	$(3,7552 \pm o,oo77) \cdot 1o^{-4}$
135,16	$(8,7439 \pm o,oo8o) \cdot 1o^{-4}$

Daraus erhält man:

$$E_a = (3o,43 \pm o,32) \text{ kcal/mol}$$

$$A = (1,68 \pm o,12) \cdot 1o^{13} \ s^{-1}$$

Die Verteilung der Produkte in Abhängigkeit von der Zeit ist in den folgenden Tabellen aufgeführt. Diese Daten wurden wie folgt erhalten:

Da die Summe der Integratorausdrucke in Relation zum Standard zwar gering, doch stetig zunahm, wurde ein analytischer Faktor von f<1 für das Fluorbenzol angenommen.
Demnach sollte gelten:

$$\frac{\underline{122} + \underline{134} + \underline{135}}{\text{Standard}} + f \frac{\text{Fluorbenzol}}{\text{Standard}} = \text{Konst.}$$

Eine entsprechende Auftragung von (122+134+135)/Standard gegen Fluorbenzol/Standard lieferte in der Tat für alle Temperaturen eine gute Gerade mit nahezu gleicher Steigung f, wie aus der Tabelle 7o hervorgeht.

Tabelle 7o: Analytischer Faktor f für Fluorbenzol

T(°C)	f
89,3o	o,97o9
1o3,45	o,9741
114,72	o,9765
126,36	o,97o4
135,16	o,97o4

Mit dem Mittelwert $\bar{f}$ = o,9725 wurden dann die Integratorausdrucke für Fluorbenzol multipliziert, so daß die Flächensumme zeitunabhängig gegenüber Toluol war.

Diese Flächensumme wurde auf 1oo% normiert, so daß nun 122+134+135+Fluorbenzol = 1oo%.

Die so erhaltenen Anteile sind in den Tabellen 71 bis 76 aufgeführt. (FB = Fluorbenzol, - = <o,o5%)

Tabelle 71: Produkte der Umlagerung von 122 (T=89,3o°C)

t(s)	% 122	% FB	% 134	% 135
1oo	98,1o	1,91	-	-
18ooo	85,9o	12,2o	1,9o	-
685oo	58,8o	36,72	4,48	-
9oooo	5o,1o	45,23	4,67	-
116ooo	41,o8	54,49	4,43	-
1645oo	28,51	68,23	3,26	-
1976oo	22,o5	75,o8	2,87	-
2464oo	15,28	82,89	1,83	-

Tabelle 72: Produkte der Umlagerung von 122 (T=1o3,45°C)

t(s)	% 122	% FB	% 134	% 135
1oo	97,93	2,o7	-	-
18oo	92,o2	6,9o	1,o9	-
49oo	82,34	15,13	2,53	-
73oo	75,43	21,o6	3,51	-
1o1oo	68,38	27,1o	4,52	-
173oo	52,71	41,13	6,17	-
217oo	45,oo	48,55	6,46	-
443oo	19,52	75,71	4,77	-

Tabelle 73: Produkte der Umlagerung von 122 (T=114,72°C)

t(s)	% 122	% FB	% 134	% 135
1oo	95,28	4,3o	o,42	-
12oo	84,o2	13,25	2,72	-
27oo	7o,63	23,75	5,41	o,21
4ooo	6o,67	31,48	7,38	o,48
55oo	5o,81	39,55	9,o2	o,62
84oo	36,28	51,99	11,o2	o,71
14ooo	18,94	68,75	12,31	-
1712o	13,o6	74,64	12,3o	-

Tabelle 74: Produkte der Umlagerung von 122 (T=126,36°C)

t(s)	% 122	% FB	% 134	% 135
1oo	94,61	4,67	o,72	-
9oo	7o,12	24,41	5,47	-
17oo	51,81	38,51	9,27	o,42
25oo	38,29	49,o9	11,75	o,87
33oo	28,4o	56,92	13,51	1,17
41oo	2o,96	64,26	13,87	o,92
49oo	15,48	68,89	14,65	o,98
57oo	11,65	73,15	15,2o	-

Tabelle 75: Produkte der Umlagerung von 122 (T=135,16°C)

t(s)	% 122	% FB	% 134	% 135
100	90,07	7,78	1,93	0,22
900	44,74	40,12	12,31	2,83
1700	22,19	55,43	17,57	4,82
2500	11,04	62,60	19,97	6,39
3300	5,49	68,87	20,45	5,19
4100	2,72	72,18	20,46	4,64
5300	0,92	74,24	20,26	4,58
7400	0,12	75,83	19,30	4,76
9900	-	77,97	17,73	4,30
12200	-	80,93	15,82	3,24
18700	-	87,38	11,61	1,01
27400	-	92,00	7,63	0,38
70100	-	99,39	0,61	-

Tabelle 76: Produkte der Umlagerung von 122 (T=156,40°C)

t(s)	% 122	% FB	% 134	% 135
200	30,56	53,82	15,18	0,45
1300	-	78,48	20,25	1,27
2100	-	81,53	17,76	0,71
3600	-	84,03	15,44	0,54
4300	-	85,72	14,28	-
5300	-	88,17	11,83	-
8800	-	92,84	7,16	-
15300	-	97,47	2,53	-

Aus den Daten der letzten Tabelle konnte ein k-Wert für die Abnahme von 134 erhalten werden.
In der Tabelle 77 ist die Abnahme von 134 gegen Standard aufgeführt.

Tabelle 77: Abnahme von 134 gegen Standard (T=156,4o°C)

t(s)	134 / Standard
13oo	o,44329
21oo	o,39o83
36oo	o,337o8
43oo	o,3o966
53oo	o,25835
88oo	o,15658

$k = (1,381 \pm o,o53) \cdot 1o^{-4} s^{-1}$

Der mäßige Regressionskoeffizient (r^2=o,994) deutet auf eine Abnahme von 134 hin, die nicht streng 1. Ordnung verläuft.

Präparative Hydrierung von 6,6-Difluorbicyclo|3.1.o|-hex-2-en (122)

2ooul des bei der Synthese von 122 anfallenden Gemisches von 122 und Fluorbenzol (ca. 7o:3o) in 2ml Cyclohexan wurden mit Pd/C als Katalysator hydriert.
Die Lösung erwärmte sich nach 1o-15min auf ca. 4o-5o°C und nach 2 Std. wurde eine Probe gaschromatographisch analysiert. Neben Fluorbenzol und 122 wurden dabei drei neue Peaks A,B und C registriert.

Säule: 5m 1o% QF 1, 7o°C, 9o ml He/min
R_t Cyclohexan: 2,7 min
R_t Fluorbenzol: 5,o min
R_t 122: 6,3 min
R_t A: 6,6 min ; R_t B: 7,8 min ; R_t C: 8,8 min

Relativ zum Fluorbenzol hatte sich die Summe aus 122, A, B + C auf ein Verhältnis von ca. 1:1 verringert, was auf eine Bildung von Fluorbenzol im Zuge der Hydrierung oder auf einen Massenverlust infolge Polymerenbildung zurückgeführt werden kann.
Die relativen Verhältnisse von 122 : A : B : C betrugen ca. 4o:5o:5:5.

Nach 24 Std. war das Ausgangsmaterial vollständig hydriert und es zeigten sich zwei Produkte im Verhältnis von ca. 7o:3o.
Das Hauptprodukt hatte die Retentionszeit von A, während das Nebenprodukt mit einer Retentionszeit von 8,2 min deutlich von B und C verschieden war.

Das Hauptprodukt konnte abgetrennt werden und erwies sich als das 1,1-Difluorcyclohexan.

8o MHz ^{1}H-NMR von A: 1,3-2,1 ppm (m)
höchster Peak bei 1,7 ppm

^{19}F-NMR von A: ein breites Signal (ca. 16o Hz breit)

Massenspektrum von A: 12o(M^+,12%); 1o1(M^+-HF,6o%);
85(27%); 77(45%); 56(1oo%);
41(85%);

1,1-Difluorhex-1-en (146)

a) Natrium-difluorchloracetat
Nach der Vorschrift von Fuqua[103] wurde zu einer Lösung von 26,8g Natriumhydroxyd (67 mmol) in 2ooml Methanol eine Lösung von 87,4g Difluorchloressigsäure (67 mmol) in 1ooml Methanol getropft. Dabei wurde durch Kühlung mit einem Eisbad dafür gesorgt, daß die Temperatur nicht über 4o°C anstieg.
Nach der Reaktion wurde das Methanol bei 4o°C im Wasserstrahlvakuum weitgehend abdestilliert und das zurückgebliebene Salz anschließend im Ölpumpenvakuum mindestens 6 Std. getrocknet.
Dabei wurde das Salz von Zeit zu Zeit gemörsert, so daß schließlich ein staubiges, trockenes Produkt erhalten wurde.
Ausbeute: 98,og ≙ 95% d.Th.

b) 1,1-Difluorhexen (146)
In Anlehnung an die Synthese von 1,1-Difluorhepten[104] wurden in einem 5ooml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und einem Rückflußkühler, auf den ein kleiner Trockeneiskühler aufgesetzt worden war, 18,o5g frisch destilliertes Pentanal (21 mmol), 6o,7g Triphenylphosphin (23 mmol) und 3oml N-Methyl-2-pyrrolidon auf 185°C Badtemperatur erwärmt.
Das N-Methyl-pyrrolidon wurde vorher mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert.
Dann wurde durch einen Tropftrichter, dessen Auslaß mit einem Teflonschlauch bis unter die Flüssigkeitsoberfläche verlängert wurde, eine Lösung von 48g Natrium-difluorchloracetat (31,5 mmol) in 14oml N-Methylpyrrolidon in Portionen von ca. 2-3ml zugegeben.
Dabei wurde eine heftige Gasentwicklung beobachtet. Sobald nach Zugabe von 2-3ml Salzlösung diese Gasentwicklung abgeklungen war, wurde die nächste Portion zugegeben.
Nach beendeter Zugabe wurde der Kolbeninhalt abgekühlt

und bei Normaldruck destilliert.
Die Fraktion mit Kp 75-9o°C wurde aufgefangen und anschließend mit einer kleinen Füllkörperkolonne noch einmal destilliert.
Es wurden 12,2g (48% d.Th.) einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die vom Geruch her stark an das eingesetzte Pentanal erinnert. (Kp 85°C)

Für die Synthese des 1-Fluorhexens wurde das Rohgemisch wie folgt aufgearbeitet:
Nach der Reaktion wurde der Kolben mit fl. Stickstoff auf -196°C gekühlt, evakuiert und dann die bei Raumtemperatur flüchtigen Bestandteile in eine auf -196°C gekühlte Falle übergeschwitzt.
Hierbei wurde ein Produkt erhalten, welches noch ca. 1o% Aldehyd und ca. 5% N-Methylpyrrolidon enthielt.
Die Ausbeuten waren jedoch im Durchschnitt besser. (ca. 6o% bezogen auf erhaltenes 1,1-Difluorhexen)

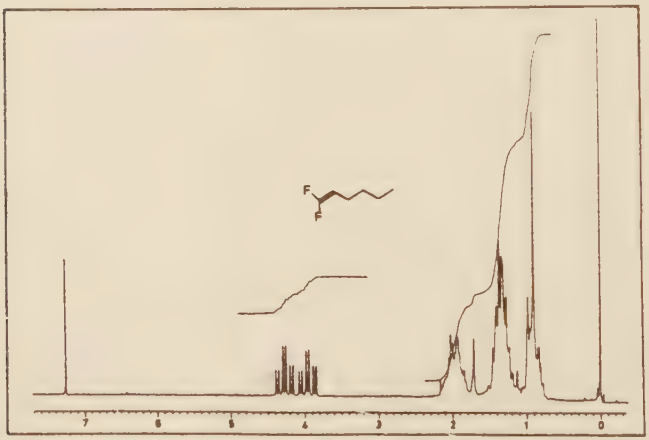


Abb. 6o: 8o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 1,1-Difluor-1-hexen (146) ($CDCl_3$)

Massenspektrum von 146: 12o (M^+, 21%); 99(24%); 77(69%); 56(7o%); 43(1oo%); 41(98%);

1,1-Difluorhexan (148)

In einem 50ml Kolben mit Magnetrührer wurden 9,0g 1,1-Difluorhexen (146) mit einer Spatelspitze Pd/C als Katalysator versetzt, die Apparatur durch wiederholtes evakuieren und "belüften" mit Wasserstoff luftfrei gespült und dann mit einer 2l Bürette Wasserstoff hydriert.
Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr langsam, und nach verbrauchten 440ml (theoretischer Verbrauch ca. 1680ml) war die Geschwindigkeit so langsam, daß die doppelte Menge frischer Katalysator zugegeben wurde. Nach 24 Std. war das Ausgangsmaterial vollständig zum 1,1-Difluorhexan (148) hydriert.
Die Ausbeute war vermutlich wegen des hohen Dampfdruckes von 146 und 148 mit 5,5g (ca. 60% d.Th.) nur sehr mäßig.

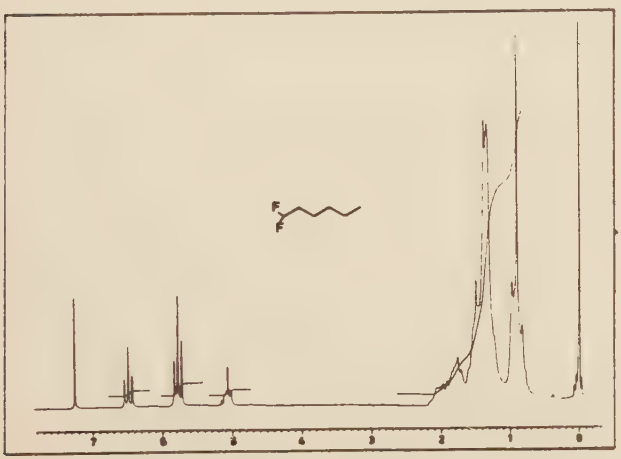


Abb. 61: 80 MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 1,1-Difluorhexan (148) ($CDCl_3$)

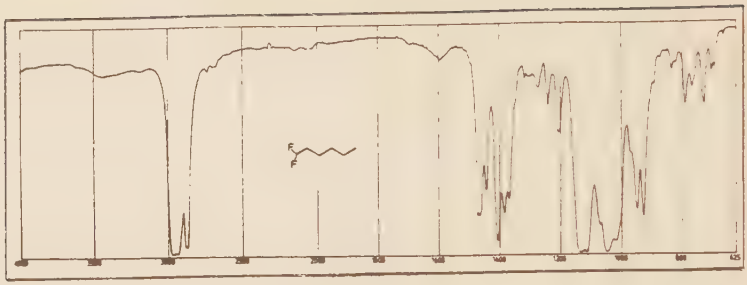


Abb. 62: IR-Spektrum von 1,1-Difluorhexan (148) (Film)

Cis- und trans-1-Fluor-1-Hexen (149 u. 150)

Ein 10ml Kolben wurde mit 3g 1,1-Difluorhexan (148) beschickt. An diesen Kolben schloß sich ein mit MgO-Scherben gefülltes, leicht absteigendes ca. 50cm langes Quarzrohr an (Ø ca. 1,5cm), welches mit einem Pyrolyseofen auf 720-750°C erhitzt wurde. Am Ende des Pyrolyserohres war eine Kühlfalle mit einem Hahn zur Vakuumpumpe angebracht.
Das Difluorhexan wurde auf -196°C heruntergekühlt und die Apparatur auf $<10^{-2}$ Torr evakuiert.
Der Hahn zur Pumpe wurde geschlossen, der flüssige Stickstoff vom 1,1-Difluorhexan zur Falle gewechselt und mit einem Fön das Difluorhexan langsam durch das Rohr destilliert.
Auf diese Weise wurden ca. 0,7-1ml eines gelben Pyrolysats erhalten, welches zur Entfernung des Fluorwasserstoffs mit ca. 200mg Kaliumcarbonat versetzt und nach Abpipettieren gaschromatographisch wie folgt aufgearbeitet wurde.

Zunächst wurde die Fluorhexen-Fraktion von den übrigen Verunreinugungen befreit.

Säule: 1,5m 2o% XE-6o 3/8", 5o°C, 7o ml He/min

R_t < 4 min: Crackprodukte (ca. 2o%)
R_t 4-7 min: Fluorhexen-Fraktion (ca. 5o%)
R_t 8,5-11 min: 1,1-Difluor-hexan (ca. 3o%)

Der hohe Anteil von ca. 3o% an Ausgangsmaterial mußte in Kauf genommen werden, da sowohl höhere als auch niedrigere Temperaturen die Gesamtausbeute an Fluorhexenen herabsetzten.
Insgesamt konnten aus 15g 1,1-Difluorhexan (148) 1g dieser Gemisch-Fraktion erhalten werden.
Dabei wurde vor jeder Pyrolyse das Rohr durch Durchleiten von Sauerstoff gereinigt.

Die Analyse dieses Rohgemisches zeigte als Hauptprodukte das cis-1-Fluorhexen 149 und das trans-1-Fluor-1-hexen 15o:

Säule: 8om OV 1o1 Glaskapillarsäule 6o°C

R_t 6,33 min: ? 8,4%
R_t 6,47 min: ? 5,3%
R_t 6,68 min: cis-1-F-1-Hexen (149): 48,9%
R_t 6,87 min: trans-1-F-1-Hexen (15o): 32,4%
R_t 7,o5 min: ? 2,o %

Im nächsten Schritt wurden die Fluorhexene getrennt.

Säule: 5m 1o% QF 1 45°C, 8o ml He/min
jeweils 3oul injiziert

R_t ? : 5,8 min
R_t cis-Fluorhexen (149): 7-8 min
R_t trans-Fluorhexen (15o): 1o min

Aus dem eingesetzten 1,og Rohgemisch wurden 35oµl cis-1-Fluorhexen (1̲4̲2̲) mit einer Reinheit von 88% und 16oµl trans-1-Fluorhexen (1̲5̲o̲) mit einer Reinheit von 98,5% abgetrennt.

Das cis-Produkt konnte durch nochmalige gaschromatographische Trennung ebenso wie das trans-Produkt in einer Reinheit >99,8% erhalten werden.

Cis-1-Fluorhexen (1̲4̲2̲):

Säule: 4m 1o% Apiezon 4o°C, 6o ml He/min

R_t (1̲4̲2̲): 14 min Gesamtausbeute: 18oµl

Trans-1-Fluorhexen (1̲5̲o̲):

Säule: 3m 2o% ß,ß'-Oxypropionitril 3/8" 4o°C, 9oml He/min

R_t (1̲5̲o̲): 13 min Gesamtausbeute: 14oµl

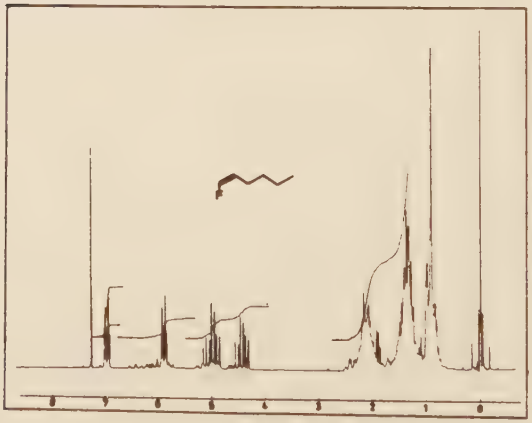


Abb. 63: 8o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von cis-1-Fluor-1-hexen (1̲4̲2̲) ($CDCl_3$)

Das ^{19}F-NMR Spektrum von 14g zeigte ein doppeltes Dublett (vier äquidistante Linien) mit folgenden Kopplungen:

J_{F,H_1} ~ 85 Hz; $J_{F,H_2(trans)}$ ~ 42 Hz; $J_{F,H_{allyl}}$ ~o Hz

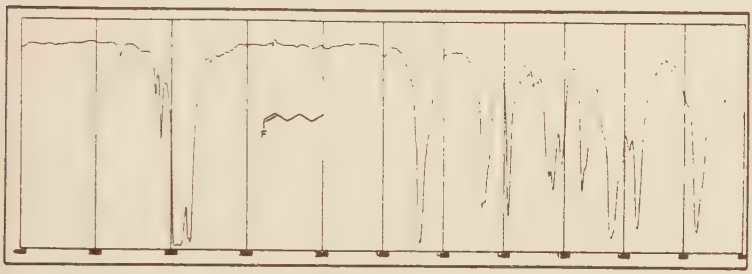


Abb. 64: IR-Spektrum von cis-1-Fluor-1-hexen (14g) (Film)

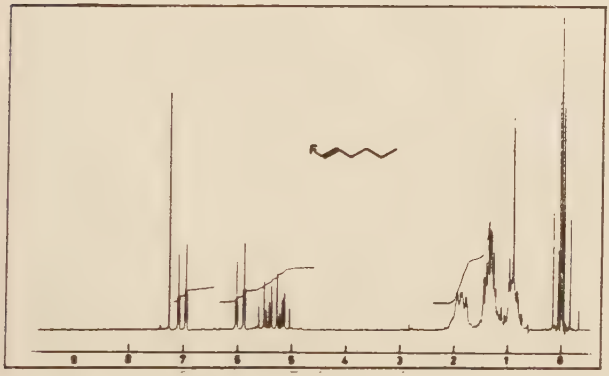


Abb. 65: 8o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von trans-1-Fluor-1-hexen (15o) ($CDCl_3$)

Auch hier zeigt das ^{19}F-NMR Spektrum von 15o das erwartete doppelte Dublett, wobei die Kopplung des Fluors mit dem cis-Wasserstoff jetzt ca. 19 Hz beträgt.

J_{F,H_1} ~85 Hz; $J_{F,H_{2,cis}}$ ~19 Hz; $J_{F,H_{allyl}}$ ~2 Hz

1-Fluorhexan (154)

Das Produkt der katalytischen Hydrierung von cis- und trans-1-Fluorhexen (149 u. 150) erwies sich mit einer käuflichen Probe 1-Fluorhexan als identisch.

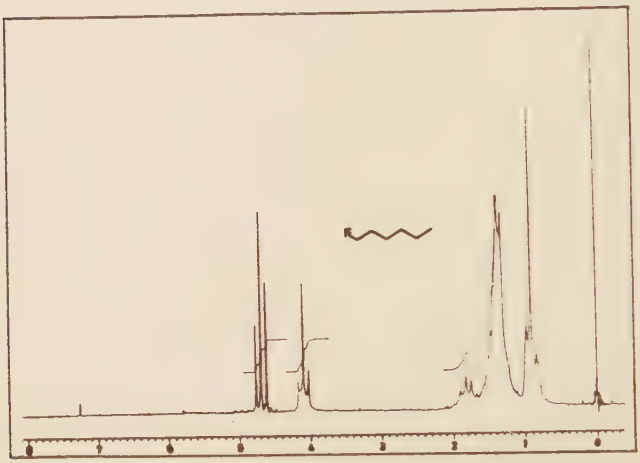


Abb. 66: 80 MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 1-Fluorhexan (154) ($CDCl_3$)

Das ^{19}F-NMR Spektrum von 154 zeigte 7 nahezu äquidistante Linien (triplettiertes Triplett).
$J_{F,H_{C1}}$ ~48 Hz; $J_{F,H_{C2}}$ ~23 Hz

1,1,2-Trifluor-1-hexen (151)

a) Natrium-perfluorpropionat (152)
In Analogie zur Darstellung des Natrium-difluorchloracetats (S.185) wurde unter Eiskühlung zu einer Lösung von 2o,og NaOH (o,5mol) in 2ooml Methanol eine Lösung von 82,og Perfluorpropionsäure (o,5mol) in 1ooml Methanol getropft.
Die Aufarbeitung und Trocknung des Salzes erfolgte wie auf S. 185 beschrieben.
Ausbeute: 89g 152 (96% d.Th.)

b) n-Butyllithium in Ether
Nach der Literatur[13o] wurden in einem 5ooml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer unter Argon 1,75g Lithiumgranalien (o,25g-Atome) in 8oml trockenem Ether vorgelegt.
Dazu wurden unter Rühren etwa 3o Tropfen einer Lösung von 13,7g 1-Brombutan (o,1mol) in 5oml Ether getropft. Sobald die Reaktion angesprungen war, wurde die Lösung auf -1o°C gekühlt und das restliche Brombutan wurde innerhalb von ca. 3omin zugetropft. Dabei wurde die Innentemperatur auf -1o°C gehalten.
Nach beendeter Zugabe wurde noch 1,5 Std. nachgerührt, wobei nach etwa einer Stunde die Kühlung entfernt wurde. Danach stieg die Temperatur auf o-1o°C an.
Das nicht umgesetzte Lithium (o,44g) wurde unter Argon durch einen mit Glaswolle gefüllten Trichter abfiltriert.
Die erhaltene etherische Lösung von n-BuLi (o,o95 mol theoretischer Gehalt) wurde sofort für die folgende Umsetzung verwendet.

c) 1,1,2-Trifluorhex-1-en (151)

In einem 250ml Zweihalskolben mit Argon-Einlaß wurden 50g (27mmol) trockenes Natrium-perfluorpropionat (153) eingewogen. An diesen Kolben schlossen sich fünf Waschflaschen in folgender Reihenfolge an: 1. Leerflasche, 2. 300ml konz. Kalilauge, 3. Leerflasche, 4. 100ml konz. Schwefelsäure, 5. Leerflasche. Von der letzten Waschflasche führte ein Gaseinleitungsrohr tief in einen 500ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, in den die unter b) hergestellte etherische Lösung von n-Butyllithium vorgelegt wurde.

Die Apparatur wurde langsam mit Argon durchströmt (ca. 2 Blasen/s) und die BuLi-Lösung mit Aceton/Trockeneis auf -78°C gekühlt.

Mit einem Heißluftfön (ca. 600°C) wurde dann das Salz vorsichtig pyrolysiert, so daß nach Möglichkeit ein gleichmäßiger Gasstrom erzeugt wurde. Es wurde solange erhitzt, bis nur noch eine dunkle Asche zurückblieb.

Die Reaktionslösung wurde noch 30min bei -78°C gerührt und dann unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt.

Dann wurden durch einen Tropftrichter langsam 50ml ca. 2n Salzsäure zugegeben, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase 2 mal mit je 10ml Ether ausgeschüttelt.

Die vereinigten Etherphasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und der Ether mit einer kurzen Füllkörperkolonne bei Normaldruck abdestilliert.

Der Rückstand (ca. 4,5g = 34% d.Th. bezogen auf umgesetztes Lithium) wurde umkondensiert und gaschromatographisch gereinigt.

Säule: 5,5m 10% Apiezon 50°C, 80ml He/min

R_t 1,1,2-Trifluor-hex-1-en (151): 6 min

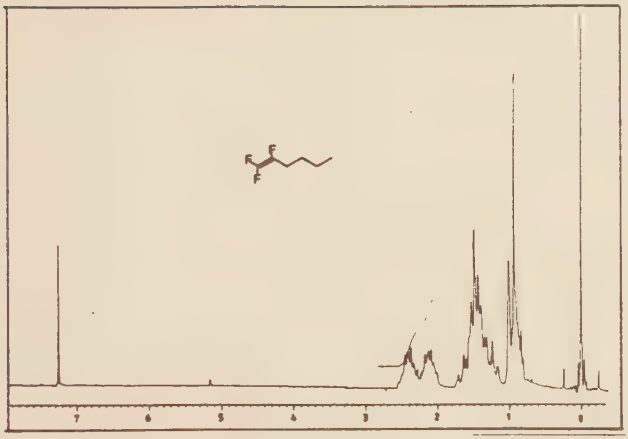


Abb. 67: 8o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 1,1,2-Trifluor-hex-1-en (151) ($CDCl_3$)

IR von 151 (cm^{-1}): 298o(s); 296o(s); 289o(s);
18oo(vs); 155o(m); 13oo-125o(vs);
115o(vs); 1o55(vs);

Massenspektrum von 151: 138(M^+,1o%); 95(12%); 43(1oo%);
41(53%);

Das ^{19}F-NMR Spektrum von 151 zeigt drei Signalgruppen F_A, F_B und F_C. ($F_A \equiv$ o ppm, F_B = 19,2ppm, F_C = 69,oppm)

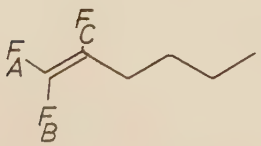
Kopplungskonstanten:

$J_{F_AF_B}$ = 89,8 Hz

$J_{F_AF_C}$ = 31,1 Hz

$J_{F_BF_C}$ = 112,6 Hz

$J_{F_CH_{allyl}}$ = 21,4 Hz



1,1,2-Trifluorhexan (155)

2ooul 1,1,2-Trifluorhex-1-en (151) in 1,5ml Pentan wurden mit Pd/C als Katalysator hydriert und nach beendeter Hydrierung das einzige Produkt gaschromatographisch abgetrennt.

Säule: 1,5m XE 6o 3/8" 4o°C, 9oml He/min
R_t Pentan: o,8 min
R_t 1,1,2-Trifluorhexan (155): 11,2 min

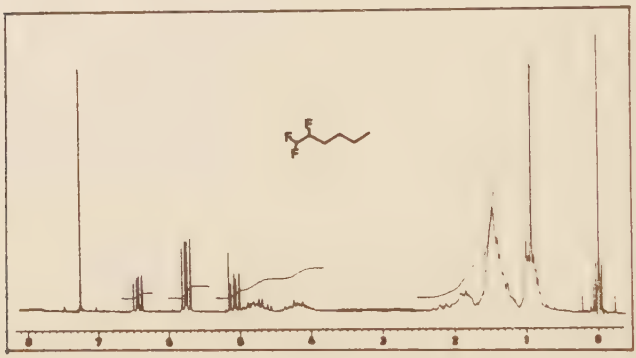


Abb. 68: 8o MHz ^{1}H-NMR Spektrum von 1,1,2-Trifluorhexan (155) ($CDCl_3$)

Das ^{19}F-NMR Spektrum zeigt zwei Signalgruppen, wobei das Signal bei höherem Feld sehr breit und wenig aufgelöst erscheint, während das Signal bei tieferem Feld (HF_2C-) die Struktur eines Dubletts (J ca. 67 Hz) mit weiterer Feinaufspaltung aufweist.

Anhang: Zur Fehlerrechnung

Die "Least Squares"-Auswertungen erfolgten nach den Beziehungen (8) und (9) [131].
Danach ergibt sich für die beste Gerade $y = ax + b$ aus einer Auftragung von y_i gegen x_i:

$$(8) \qquad a = \frac{n \Sigma x_i y_i - \Sigma x_i \cdot \Sigma y_i}{n \Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2}$$

$$(9) \qquad b = \frac{\Sigma y_i - a \Sigma x_i}{n}$$

Für diese Größen a und b wird die Standardabweichung σ_a und σ_b durch die Beziehungen (1o) und (11) definiert.

$$(1o) \qquad \sigma_a = \sqrt{\frac{n \Sigma y_i^2 - (\Sigma y_i)^2 - a^2 \left[n \Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2 \right]}{(n-2) \cdot \left[n \cdot \Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2 \right]}}$$

$$(11) \qquad \sigma_b = \sigma_a \sqrt{\frac{\Sigma x_i^2}{n}} \, .$$

Für die Fehler der k-Werte im experimentellen Teil wurde jeweils die Standardabweichung σ_a angegeben.

Für die Aktivierungsparameter wurde das Fehlerintervall verbreitert, so daß sich für die angegebenen Daten eine Vertrauensgrenze von 95% ergibt.
Dazu wurden die Standardabweichungen σ_a bzw. σ_b mit einem von der Zahl der Messungen abhängigen Faktor t

multipliziert, der in der Tabelle 78 angegeben ist. (Entnommen aus Lit.[64])

Tabelle 78: Faktor t für die Verbreiterung des Fehlerintervalls für eine Vertrauensgrenze von 95% in Abhängigkeit von der Zahl der Meßwerte n

n	t
3	3,18
4	2,78
5	2,57
6	2,45
7	2,37
8	2,31
9	2,26
1o	2,23
11	2,2o
12	2,18
15	2,13
2o	2,o9
5o	2,o1
1oo	1,98

21. Literaturverzeichnis

1) R.G. Bergman, K.K. Shen, J.Am.Chem.Soc. 99, 1655 (1977)

2) S.H. Bauer, J.Am.Chem.Soc. 91, 3688 (1969)

3 a) S.H. Bauer, J.Am.Chem.Soc. 92, 5313 (197o)
b) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure" I. Spectra of Diatomic Molecules; Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 195o
c) R. Nelson, L. Pierce, J.Mol.Spectrosc. 18, 344 (1965)
d) J.K.G. Watson, J.Mol.Spectrosc. 45, 99 (1973)
e) P.W. Allen, L.E. Sutton, Acta cryst. 3, 46 (195o)
f) C.P. Courtoy, Can.J.Phys. 35, 6o8 (1973)

4) E.W. Schlag, R.J. Campbell, J.Am.Chem.Soc. 89, 51o3 (1967)

5) P.S. Engel, Chem.Rev. 8o, 99 (198o)
und dort zitierte Literatur

6) N.A. Porter, G.L. Closs et.al., J.Am.Chem.Soc. 94, 3664 (1972)

7 a) F.H. Dorer et.al., J.Phys.Chem. 75, 164o (1971)
b) F.H. Dorer, J.Phys.Chem. 74, 1142 (197o)
c) F.H. Dorer, J.Phys.Chem. 73, 31o9 (1969)

8) H.J. Emeleus, G.L. Hurst, J.Chem.Soc. 1962, 3276

9) D.E. Applequist, M.A. Lintner, R. Searle, J.Org.Chem. 33, 254 (1968)

1o) D.M. Lemal, N. Rieber, J.Alberts, J.A. Lipsky
J.Am.Chem.Soc. 91, 5668 (1969)
siehe auch:
J.A. Pincock, L.M. Druet Tetrahedron Letters
198o, 3251

11) F.D. Greene, K.E. Gilbert, J.Org.Chem. 4o, 14o9
(1975)

12) F.D. Greene, D.K. White J.Am.Chem.Soc. 1oo, 676o
(1978)

13) S. Masamune, N. Nakamura, J. Sparado, J.Am.Chem.
Soc., 97, 918 (1975)

14) F.D. Rossini, P.S. Engel, M. Mansson et.al.,
J.Chem.Eng.Data 23, 129 (1979)

15) P.S. Engel, R.A. Hayes, L. Keifer, S. Szilagyi,
J.W. Timberlake, J.Am.Chem.Soc. 1oo, 1876 (1978)

16) L.T. Altman, M.F. Semmelhack, Chem.Comm. 1968,
686

17) K. Alder, H. Niklas, Ann. 585, 81 (1954)

18) B.K. Carpenter, E.A. Wildi, Tetrahedron Letters,
1978, 2469

19) R.B. Woodward, R. Hoffmann, "Die Erhaltung der
Orbitalsymmetrie" Verlag Chemie, Weinheim, 1972

2o) J.P. Snyder, D. Crams, unveröffentlicht
zitiert in Literatur[5])

21) P.J. Robinson, K.A. Holbrook, "Unimolecular Reactions", Wiley 1972
und dort zitierte Literatur
siehe auch Literatur [7a])

22) B.K. Carpenter, E.A. Wildi, D. van Engen, J.Am.Chem.Soc., 1o2, 7994 (198o)

23) J.P. Chesick, J.Am.Chem.Soc. 85, 272o (1963)

24) D.J. Pasto, A. F.-T. Chen, Tetrahedron Letters 1972, 2995

25 a) R.J. Crawford, A. Mishra, R.J. Dummel, J.Amer.Chem.Soc., 88, 3959 (1966)
b) D.E. McGreer et.al., Can.J.Chem. 43, 14o7 (1965)

26 a) D.J. Burton, D. Naae, Synth.Comm. 3, 197 (1973)
b) D.J. Burton, D. Naae, J.Fluorine Chem. 1, 123 (1971)

27) D.J. Burton, G.A. Wheaton, Tetrahedron Letters 1976, 895

28) W.R. Dolbier, Th.H. Fielder, J.Am.Chem.Soc., 1oo, 5577 (1978)

29) W.J. Bailey, C.R. Pfeiffer, J.Org.Chem. 2o, 95, (1955)

3o a) P. Weyerstahl, J.Buddrus et.al., Chem.Ber. 1oo, 1858 (1967)
b) J. Buddrus, W. Kimpenhaus Chem.Ber. 1o7, 2o62 (1974)

31) P. Binger, S. Arora, Synthesis 1974, 8o1

32) W. Adam, O. De Lucchi, I. Erden, Angew.Chem. 91, 512, (1979)

33) A.F. Trotman-Dickenson, F.P. Herbert, J.A. Kerr, J.Chem.Soc. 1965, 571o

34) C.W. Jefford, J. Mareda, J.C.E. Gehret, T. Karbengele, W.D. Graham, U.J. Gruger, J.Am.Chem.Soc. 98, 2585 (1976)

35) R.B. Kinnel, P.K. Freeman, Tetrahedron Letters 1973, 48o3

36) W.R. Dolbier, H.O. Enoch, J.Am.Chem.Soc. 99, 4532 (1977)

37 a) H.M. Frey, M.C. Flowers, Proc.R.Soc.Lond.,Ser.A, 257, 121 (196o)
b) H.M. Frey, M.C. Flowers, Proc.R.Soc.Lond.,Ser.A, 26o, 424 (1961)

38) W.Kirmse, H.-J. Murawski, M. Zeppenfeld, unveröffentlicht

39) D.H. Aue, D.O. Harris et.al., J.Am.Chem.Soc., 97, 6638 (1975)

4o) W.R. Dolbier, B.H. Al-Sader, S.F. Sellers, S. Elsheimer, J.Am.Chem.Soc., 1o3, 715 (1981)

41 a) M.C. Flowers, H.M. Frey, J.Chem.Soc. 1961, 555o
b) J.J. Gajewski, J.Am.Chem.Soc. 92, 3688 (1972)
c) J.C. Gilbert, Tetrahedron 25, 1459 (1969)

42) A.D. Ketley, A.J. Berlin, E. Gorman, L.P. Fisher, J.Org.Chem., 31, 3o5 (1966)

43) H.M. Frey, R.J. Ellis, J.Chem.Soc., 1964, 959

44 a) Handbook of Chemistry and Physics, 6oth Ed.
Chemical Rubber C. 1979, S. F-238
und dort zitierte Literatur
b) K.W. Egger, A.T. Cocks, Helv. Chim. Acta, 56, 1516 (1973)

45) als Beispiel: A.S. Rodgers, J.M. Pickard, J.Am.Chem.Soc., 99, 691 (1977)
zur Methode: Literatur [47]

46) J.D. Cox, G. Pilcher, "Thermochemical Data of Organic and Organometallic Compounds" Academic Press, London,New York, 197o

47) D.M. Golden, S.W. Benson, Chem.Rev. 69, 125 (1969)

48) A.S. Rodgers, S.S. Chen, J. Chao, R.C. Wilhoit, B.J. Zwolinski, J.Phys.Chem.Ref.Data, 4, 441 (1975)

49) J.A. Kerr, D.M. Timlin, Int.J.Chem.Kin. 3, 427 (1971)

5o) W.R. Dolbier, C.A. Piedrahita, B.H. Al-Sader Tetrahedron Letters, 1979, 2957

51) D. Hasselmann, Tetrahedron Letters 1973, 3739

52) S.W. Benson, H.E. O'Neal, J.Phys.Chem. 72, 1866 (1968)

53) W.R. Dolbier, Acc.Chem.Res., 14, 195 (1981)

54) A.T. Perretta, V.W. Laurie, J.Chem.Phys. 62, 2469 (1975)

55) R.J. Butcher, W.J. Jones, J.Mol.Spectrosc. 47, 64 (1973)

56 a) T. Jijima, Bull.Chem.Soc.Jap. 46, 2311 (1973)
b) W.F. Edgell, G.B. Miller, J.W. Amy, J.Am.Chem. Soc., 79, 2391 (1957)
c) D.R. Lide, D. Christensen, J.Chem.Phys. 35, 1374 (1961)
d) I. Tokue, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, J.Mol.Struct. 17, 2o7 (1973)
e) R. Trambarulo, W. Gordy, J.Chem.Phys., 18, 1613 (195o)
f) W.E. Anderson, R. Trambarulo, W. Gordy, Phys.Rev., 82, 58 (1951)

57) z.B.: K. Denbigh,"The Principles of Chemical Equilibrium" 3.Aufl. Cambridge Univ. Press, 1971 S. 448 und dort zitierte Literatur

58) W.R. Roth, J. König, Ann., 688, 28 (1966)

59) Org.Synth. Coll.Vol. V, 6o8

6o) D.J. Burton, D.G. Naae, J.Am.Chem.Soc., 95, 8467, (1973)

61) R.A. Moss, M. Jones, Carbenes Vol. 1, 1973, S.153 Wiley, New York

62 a) K.W. Egger, S.W. Benson, J.Am.Chem.Soc. 87, 311 (1965)
b) K. Alder, W. Vogt, Ann., 571, 137 (1951)

63) W. Grimme, L. Schumachers, W.R. Roth, R. Breuckmann, Chem.Ber. 114, 3197 (1981)

64) E.S. Swinbourne, "Auswertung und Analyse kinetischer Messungen" Verlag Chemie, Weinheim 1975
siehe auch Literatur[131)]

65) E. Buncel, C.C. Lee, "Isotopes in Organic Chemistry" Vol. 1: Isotopes in Molecular Rearrangements" Elsevier, Amsterdam 1975
und dort zitierte Literatur

66) R.A. Mitsch, J.Am.Chem.Soc., 87, 758 (1965)

67 a) J. Buddrus, W. Kimpenhaus, M. Kamel, Chem.Ber. 1o9, 2351 (1976)
b) B. Schrader, W. Meier,"Raman/IR Atlas" Vol. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1974

68) J.F.M. Oth, R. Merényi, Tetrahedron Letters 1968, 3941

69) W.A. Sheppard, C.M. Sharts, "Organic Fluorine Chemistry", Benjamin, New York 1969

7o) W.R. Dolbier, B.H. Al-Sader, S.F. Sellers, H. Koroniak, J.Am.Chem.Soc., 1o3, 2138 (1981)

71 a) Lit.[58)]
b) H.M. Frey, R.J. Ellis, J.Chem.Soc., 1964, 5578

72) M. Zeppenfeld, persönliche Mitteilung

73) W.R. Roth, H.-W. Lennartz, Chem.Ber. 113, 18o6 (198o)

74) H. Kollmar, S. Durmaz, J.Am.Chem.Soc. 1o2, 6942 (198o)
siehe auch Literatur [53)]

75 a) H.M. Frey, M.C. Flowers, J.Chem.Soc. 1961, 3547
b) R.M. Willcott, V.H. Cargle, J.Am.Chem.Soc. 89, 723 (1967)
c) R.M. Willcott, V.H. Cargle, J.Am.Chem.Soc. 91, 431o (1969)
d) W.v.E. Doering, K. Sachdev, J.Am.Chem.Soc. 97, 5512 (1975)
e) P.H. Mazzocchi, H.J. Tamburin, J.Am.Chem.Soc., 92, 722o (197o)
f) G.D. Andrews, J.E. Baldwin, J.Am.Chem.Soc. 98, 67o5 (1976)

76 a) Literatur[75a)]
b) C.A. Wellington, J.Phys.Chem. 66, 1671 (1962)
c) D.G. Retzloff, B.M. Coull, J. Coull, J.Phys. Chem., 74, 2455 (197o)

77) W.R. Dolbier, S.F. Sellers, J.Am.Chem.Soc. 1o4, (im Druck)

78) H.M. Frey, C.S. Elliot, J.Chem.Soc. 1965, 345

79) H.M. Frey, R.J. Ellis, J.Chem.Soc. 1964, 4188

8o a) Lit.[33)]
b) B. Atkinson, D. McKeagan, Chem.Comm., 1966, 189
c) R.N. Haszeldine, J.M. Birchall, D.W. Roberts, Chem.Comm. 1967, 287
d) R.A. Mitsch, E.W. Neuvar, J.Phys.Chem., 7o, 546 (1966)
e) R.N. Haszeldine, J.G. Speight, Chem.Comm. 1967, 995
f) R.N. Haszeldine, J.M. Birchall, D.W. Roberts, J.Chem.Soc. Perkin I, 1973, 1o71
g) E.D. Quero, J.C. Ferrero, E.H. Staricco, Int.J.Chem.Kin. 11, 1287 (1979)

h) E.D. Quero, J.C. Ferrero, E.H. Staricco, Int.J.Chem.Kin. 9, 339 (1977)
i) Literatur[36)]
j) W.R. Dolbier, S.F. Sellers, B.H. Al-Sader, T.H. Fielder, J.Am.Chem.Soc., 1o3, 715 (1981)
k) E. Vogel, V. Rautenstrauch, H.J. Scholl, Angew.Chem., 8o, 278 (1968)
l) diese Arbeit, S. 22

81) S.W. Benson,"Thermochemical Kinetics" Wiley, New York, 1968

82) Synthese von trans-Propenyl-2,2-difluorcyclopropan: H.-J. Murawski
Hydrierwärme siehe Literatur[11o)]

83 a) JANAF Thermochemical Tables, 2.Ed. US Department of Commerce, Washington 1971
zitiert in: C.Wentrup "Reaktive Zwischenstufen" Band I, S. 193 Thieme Verlag, Stuttgart 1979
b) H.G. Wagner, K.P. Schug, Ber.Bunsenges. 82, 719 (1978)

84) O.M. Nefedov et.al., Izv.Akad.Nauk, SSSR, Ser.Khim 1974, 946 (≙ Bull.Akad.Science, UdSSR, 1974, 918)

85) O.M. Nefedov et.al., Izv.Akad.Nauk, SSSR, Ser.Khim 1968, 446 (≙ Bull.Akad.Science, UdSSR, 1968, 445)

86) J. Meinwald, F. Uno, J.Am.Chem.Soc., 9o, 8oo (1968)

87 a) H.M. Frey, R.G. Hopkins, H.E. O'Neal, Chem.Comm. 1969, 1o69
b) F.T. Bond, L. Scarbo, Tetrahedron Letters 1968, 2789

88) T.L. Rose, J.Am.Chem.Soc., 95, 35oo (1973)

89 a) Literatur[88])
b) W.v.E. Doering, W.R. Roth, Angew.Chem. 75, 24 (1963)
c) R.S. Cooke, V.H. Andrews, J.Org.Chem. 38, 2725 (1973)

9o) W.R. Roth, A. Friedrichs, Tetrahedron Letters 1969, 26o7

91) P.I. Abell, P.K. Adolf, J.Chem.Thermodyn. 1, 333, (1969)

92) W.R. Dolbier, K.S. Medinger, Tetrahedron 1982 (im Druck)

93 a) A.S. Rodgers, J.M. Pickard, J.Am.Chem.Soc., 99, 695 (1977)
b) A.S. Rodgers, E.C. Wu, J.Am.Chem.Soc., 98, 6112 (1976)

94) S.W. Benson, J.Chem.Educ. 42, 5o2 (1965)

95) W.A. Bernett, J.Org.Chem., 34, 1772 (1969)

96) J.R. Lacher, J.M. McKinley, C.M. Snow, L. Michel, G. Nelson, J.D. Park, J.Am.Chem.Soc., 71, 133o (1949)

97) J.R. Lacher, H.A. Skinner, J.Chem.Soc.A, 1968, 1o34

98) J.B. Pedley, J.Rylance,"Sussex-N.P.L.-Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds", Univ.of Sussex, 1977

99) C.A. Neugebauer, J.L. Margrave, J.Phys.Chem. 62, 1o43 (1959)

1oo a) J.R. Lacher, A. Kianpour, F. Oetting, J.D. Park, Trans.Faraday Soc. 52, 15oo (1956)
b) J.R. Lacher, A. Kianpour, J.D. Park, J.Phys.Chem., 6o, 1454 (1956)

1o1) Aus der Hydrierwärme von 1,1-Difluorethen zitiert als : D.J. Coleman, J.R. Lacher, to be published (aber nicht erschienen)

1o2) V.P. Kolesov, A.M. Martynov, S.M. Skuratov, Russ.J.Phys.Chem. 39, 223 (1965)

1o3) S.A. Fuqua, W.G. Duncan, R.M. Silverstein J.Org.Chem. 3o, 1o27 (1965)

1o4) D.R. Strobach, J.Org.Chem. 36, 1438 (1971)

1o5) M. Schlosser, M. Zimmermann, Synthesis 1969, 75

1o6) R.N. Haszeldine, I. Mir, A.E. Tipping, J.Chem.Soc. Perkin I, 1976, 556

1o7) S. Okazaki, M. Komata, Kogyo Kagaku Zasshi 73, 197o, 473 (Chemical abstracts 73: 44676m)

1o8) S. Dixon, J.Org.Chem. 21, 4oo (1956)

1o9) J.D. La Zerte, L.J. Hals, T.S. Reid, G.H. Smith, J.Am.Chem.Soc., 75, 4525 (1953)

11o) W.R. Roth, W. Kirmse, W. Hoffmann, H.-W. Lennartz Chem.Ber. 1982 (im Druck)

111) Org. Synth. Coll. Vol. IV, 674

112) A.T. Kader, C.J.M. Stirling, J.Chem.Soc., 1964,

113) Org. Synth. Coll. Vol. IV, 411

114) J.C. Stickler, W.H. Pirkle, J.Org.Chem. 31, 3444 (1966)

115) L.T. Altman, M.F. Semmelhack, Org.Prep.Proced. Int. 7, 35 (1975)

116) B. Hilterhaus, Dissertation Bochum 1976

117) K. Utimoto, M. Tamura, K. Sisido, Tetrahedron 29, 1169 (1973)

118) R.W. Shortridge, R.A. Craig, K.W. Greenlee, J.M. Derfer, C.E. Boord, J.Am.Chem.Soc., 7o, 946 (1948)

119) F.C. Whitmore, A.H. Popkin, H.I. Bernstein, J.P. Wilkins, J.Am.Chem.Soc., 63, 124 (1941)

12o a) D.T. Longone, R.R. Doyle, Chem.Comm. 1967, 3oo
b) D. Seyferth, W.B. Hughes, J.K. Heeren, J.Am.Chem.Soc., 87, 3467 (1965)
c) W.R. Roth, Th. Schmidt, Tetrahedron Letters, 1971, 3639

121) P.S. Skell, A.Y. Garner, J.Am.Chem.Soc., 78, 543o (1956)

122) R.S. Macomber, K.C. Lilje, J.Org.Chem., 39, 36oo (1974)

123) D. Seyferth, H. Yamazaki, D.L. Alleston J.Org.Chem. 28, 7o3 (1963)

124) H. Blome, Dissertation Bochum 1973

125) R.A. Moss, A. Mamantov, J.Am.Chem.Soc. 92, 6951 (197o)

126) C.A. Tolman, Diss.Abstr.Int.B, 25(7), 3867 (1965)

127) E.J. Corey, G. Schmidt, Tetrahedron Letters 1979, 399

128) P. Wilder, A.R. Portis, G.W. Wright, J.M. Shepherd, J.Org.Chem. 39, 1636 (1974)

129) Th. Schmidt, Dissertation Bochum 1972

13o) H. Gilman, J.A. Beel, C.G. Brannen, M.W. Bullock, G.E. Dunn, L.S. Miller, J.Am.Chem.Soc., 71, 1499 (1949)

131) R.J. Cvetanovič, R.P. Overend, G. Paraskevopoulos, Int.J.Chem.Kin.,Symp.1, 249 (1975)

LEBENSLAUF

1952 16.Dezember, geb. als zweites Kind des Wilhelm Hoffmann und seiner Ehefrau Frieda, geb. Rudnick in Essen

1959- Besuch der Volksschule in Essen-Borbeck
1963

1963- Besuch der Realschule in Essen-Borbeck
1968

1968- Besuch des Alfred-Krupp-Aufbaugymnasiums
1972 in Essen-West

1972 15.Mai, Abitur

1972 Wintersemester, Immatrikulation an der Ruhr-Universität Bochum, Fachrichtung Chemie

1974 Abschluß der Diplom-Vorprüfung in Chemie

1977 22.April, Erlangung des akademischen Grades Diplom-Chemiker nach Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl Organische Chemie I unter der Leitung von Herrn Prof.Dr. W.R. Roth

1977- Anfertigung der vorliegenden Dissertation am
1982 Institut für Organische Chemie I unter der Leitung von Herrn Prof.Dr. W.R. Roth

1982 28.Mai, Eheschließung mit Annette Huckschlag